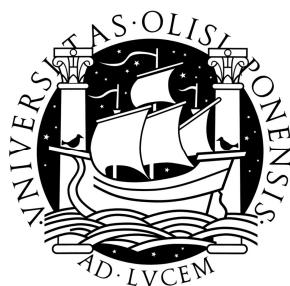


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Estudo de silanos nas linhas de pintura da *Caetano Coatings*

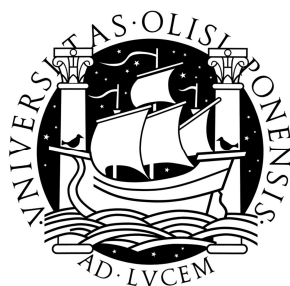
Cátia Sofia Fernandes Serra

Mestrado em Química Tecnológica

Química Tecnológica e Qualidade

2011

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Estudo de silanos nas linhas de pintura da *Caetano Coatings*

Cátia Sofia Fernandes Serra

Mestrado em Química Tecnológica

Química Tecnológica e Qualidade

Dissertação orientada pela Prof.^a Doutora Maria José Vitoriano Lourenço e
acompanhada por Dr. Pedro José Vaz Nunes Alves (Responsável pela Engenharia da
Caetano Coatings)

2011

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero fazer um agradecimento muito especial à empresa *Caetano Coatings*, que me permitiu realizar a minha dissertação de mestrado em conjunto com o meu trabalho no serviço de Engenharia. A todos os colaboradores do serviço de Engenharia e de Laboratório pela forma como me ajudaram na integração na empresa, pela disponibilidade, por todo o auxílio que me prestaram e pela companhia nestes meses de projecto.

Agradeço aos meus orientadores, Prof.^a Doutora Maria José Lourenço e Dr. Pedro Alves, pelo auxílio prestado na orientação deste trabalho, pela disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas e ainda pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Engenheiro Pedro Cristóvão e Sr. Manuel Coelho, fornecedores dos produtos químicos, pela cedência dos equipamentos utilizados na determinação do silício no banho à base de silanos e pela informação transmitida.

Ao Doutor Ricardo Silva pela disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas relativas ao cálculo das incertezas.

E por último, um agradecimento muito importante aos meus pais e irmão que estiveram sempre presentes, não podendo deixar de agradecer especialmente à minha mãe, pois sem ela nada disto seria possível. Obrigada pelo apoio incondicional e por acreditares em mim.

Obrigada,
Cátia Serra

Resumo

O principal objectivo deste trabalho foi o controlo da concentração de silício no banho à base de silanos, que integra o pré-tratamento efectuado nas linhas de pintura a pó e pintura líquida da *Caetano Coatings* com a implementação do procedimento interno *ME/LAB/Silanos*.

O banho à base de silanos é preparado com uma concentração de silício igual a 40 ppm (valor mínimo). Nas linhas de pintura a pó e pintura líquida, as amostras do banho apresentaram valores de concentração acima do valor mínimo, com excepção do período entre 4 e 6 de Abril que corresponde à substituição do banho da linha de pintura líquida.

Para verificar uma possível relação entre a concentração de silício e a ocorrência de falta de aderência nas peças, nos dias em que se retiraram amostras do banho da linha de pintura líquida foram realizados ensaios laboratoriais às peças metálicas do Projecto A. No entanto, os resultados obtidos não foram conclusivos, a relação desejada não foi conseguida e deste modo não foi definida uma gama de trabalho óptima para a concentração de silício.

De modo a verificar se os problemas de aderência têm origem no pré-tratamento ou no primário aplicado efectuou-se um teste nas peças do Projecto A utilizando o primário 1 (pó). Os resultados dos ensaios de aderência cumpriram os requisitos do cliente e por isso, os problemas poderão estar relacionados com o primário 2 (líquido) aplicado e não com o pré-tratamento químico.

Para a optimização do processo de pintura do novo Projecto B foi aprovada a substituição do primário 1 pelo primário 2 no esquema de pintura inicial. Esta alteração permitiu a realização de um processo de pintura mais rápido (porque é feito apenas numa linha de pintura), com uma menor rejeição de peças e a um menor custo.

Palavras-chave: Protecção Anticorrosiva Industrial, Alumínio, Banho à base de Silanos, Pintura Líquida, Pintura a Pó

Abstract

The aim of this work was the control of the silicium concentration in the bath based on silanes, which is included in the pre-treatment carried out in wet painting line and powder coating line in *Caetano Coatings* and which allowed the implementation of the internal procedure *ME/LAB/Silanos*.

The bath based on silanes is prepared with a silicium concentration of 40 ppm (minimum value). In powder coating line and wet painting line, samples of the bath showed concentration values above the minimum, with the exception of a period between 4 and 6 of April after replacing the bath of wet painting line.

To verify a possible relationship between the silicium concentration and the occurrence of lack of adhesion on parts, in the days that samples are taken from the bath of wet painting line were performed laboratory tests on metals parts of Project A. However, the results were inconclusive, the desired relationship was not obtained, and thus was not defined an optimal working range for the silicium concentration.

In order to verify that the adhesion problems are due to pre-treatment or primer application was carried out a test on the Project A parts using the primer 1 (powder). The results obtained in adhesion tests fulfilled customer requirements and therefore the problems could be related to the primer 2 (liquid) applied and not to the chemical pretreatment.

To optimize the painting process of the new Project B was approved the replacement of primer 1 by primer 2 in initial paint scheme. This change allowed a faster painting process (because it is done in only one painting line), with a lower rejection of parts and a lower cost.

Keywords: Industrial Anticorrosive Protection, Aluminium, Bath based on Silanes, Wet Painting, Powder Painting

Índice

| | |
|---|-----|
| Agradecimentos | 1 |
| Resumo | ii |
| Abstract | iii |
| Índice | iv |
| Índice de figuras..... | vii |
| Índice de tabelas..... | x |
| Lista de abreviaturas | x |
| Enquadramento do trabalho na empresa | xv |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Protecção contra a corrosão | 1 |
| 1.1.1. Substrato metálico | 2 |
| 1.1.2. Pré-tratamento químico | 3 |
| 1.1.2.1. Desengorduramento | 4 |
| 1.1.2.2. Lavagens | 7 |
| 1.1.2.3. Desoxidação | 7 |
| 1.1.2.4. Tratamento de conversão | 7 |
| 1.1.2.4.1. Silanos | 8 |
| ➤ Mecanismo de formação da película de silanos | 8 |
| ➤ Silanos modificados..... | 10 |
| ➤ Reacção entre a película de silanos e tinta líquida e pó..... | 11 |
| ➤ Aplicação | 14 |
| ➤ Determinação de silício no banho à base de silanos..... | 14 |
| ➤ Vantagens | 16 |
| 1.2. Revestimentos por pintura | 17 |
| 1.2.1. Propriedade barreira | 17 |
| 1.2.2. Aderência | 18 |
| 1.2.2.1. Molhagem do substrato | 18 |

iv

| | | |
|----------|---|----|
| 1.2.3. | Esquema de pintura multi-camada | 19 |
| 1.2.3.1. | Primário..... | 20 |
| 1.2.3.2. | Bases | 21 |
| 1.2.3.3. | Vernizes..... | 21 |
| 1.2.4. | Composições das tintas | 21 |
| 1.2.4.1. | Resina..... | 22 |
| 1.2.4.2. | Solvente..... | 23 |
| 1.2.4.3. | Pigmentos..... | 25 |
| 1.2.4.4. | Cargas..... | 25 |
| 1.2.4.5. | Aditivos | 25 |
| 1.2.5. | Aplicação electrostática | 26 |
| 1.2.6. | Formação do revestimento | 27 |
| 1.3. | Impacto das tintas no ambiente..... | 28 |
| 1.4. | Caracterização dos revestimentos | 29 |
| 1.4.1. | Espessura..... | 30 |
| 1.4.2. | Aderência pelo método da quadrícula..... | 30 |
| 1.4.3. | Resistência à água em ebulição..... | 32 |
| 1.4.4. | Resistência à água sob alta pressão | 34 |
| 1.4.5. | Resistência à humidade e condensação constante..... | 35 |
| 1.4.6. | Resistência ao nevoeiro salino | 36 |
| 2. | Parte experimental | 38 |
| 2.1. | Equipamentos..... | 38 |
| 2.2. | Reagentes | 38 |
| 2.3. | Materiais | 39 |
| 2.4. | Procedimento | 39 |
| 2.4.1. | <i>ME/LAB/Silanos</i> | 39 |
| ➤ | Digestão | 39 |
| ➤ | Determinação espectrofotométrica de silício no banho à base de silanos..... | 39 |
| 2.4.2. | Preparação dos esquemas de pintura..... | 41 |

| | | |
|----------|--|----|
| 2.4.3. | Avaliação dos esquemas de pintura | 44 |
| 2.4.3.1. | Espessura..... | 45 |
| 2.4.3.2. | Aderência pelo método da quadrícula..... | 45 |
| 2.4.3.3. | Ensaaios de resistência..... | 46 |
| 3. | Resultados..... | 47 |
| 3.1. | Procedimento interno <i>ME/LAB/Silanos</i> | 47 |
| 3.2. | Esquemas de pintura | 54 |
| 4. | Estudo económico..... | 58 |
| 5. | Conclusão..... | 59 |
| | Bibliografia | 61 |
| | Anexo I: Segurança..... | I |
| | Anexo II | IV |
| | ➤ Parte I: Tratamento Estatístico..... | V |
| | ➤ Parte II: Dados para o cálculo das incertezas segundo a abordagem da reconciliação | XX |

Índice de figuras

| | |
|---|------|
| Figura 1: Peças metálicas pintadas, designadas por calhas, do Projecto A. | xv |
| Figura 2: Peças metálicas pintadas, designadas por longarinas, do Projecto B. | xv |
| Figura 3: Esquema representativo do enquadramento deste trabalho de dissertação na <i>Caetano Coatings</i> | xvii |
| Figura 4: Etapas do pré-tratamento químico com um tratamento de conversão à base de silanos. | 4 |
| Figura 5: Aspecto visual de uma superfície: (a) mal desgordurada e (b) bem desgordurada [12, 13]. | 4 |
| Figura 6: Mecanismo de remoção de óleos da superfície metálica (adaptado de [12]). | 6 |
| Figura 7: Mecanismo de formação da película de silanos. | 9 |
| Figura 8: Proposta de estrutura da película de silanos formada após o tratamento de conversão. | 11 |
| Figura 9: Proposta de esquema reaccional entre um silano com grupo amino e uma resina epóxi do primário 1 e de poliuretano do primário 2. | 12 |
| Figura 10: Proposta de representação esquemática do revestimento obtido pela aplicação do tratamento de conversão à base de silanos e do primário 1 e 2. | 13 |
| Figura 11: Imagem de SEM da película de silanos [22]. | 14 |
| Figura 12: <i>Kit LYW 200 Aminosilan Test</i> utilizado no procedimento interno <i>ME/LAB/Silanos</i> | 15 |
| Figura 13: Termóstato de alta temperatura (<i>Hach Lange</i> com o modelo HT 200 S) e espectrofotómetro (<i>Hach Lange</i> com o modelo DR 2800). | 16 |
| Figura 14: Aderência mecânica [37]. | 18 |
| Figura 15: Esquema de pintura multi-camada aplicado nos componentes automóveis. | 20 |
| Figura 16: Constituintes de uma tinta. | 22 |
| Figura 17: Aplicação electrostática do pó pelo efeito corona [12]. | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Projecção electrostática de elevada rotação com o uso dum atomizador com disco em forma de <i>sino</i> (adaptado de [48]). | 27 |
| Figura 19: Medidor de espessuras (<i>Coating Thickness Gauge Elcometer[®]</i> com o modelo 355) com uma sonda para alumínio (<i>Elcometer[®]</i> com o modelo T35511982) e com os seus padrões de espessura (<i>Elcometer[®] Certified Thickness Standards</i>). ... | 30 |
| Figura 20: Molde (<i>Elcometer[®]</i>) utilizado para formar a quadrícula na determinação da aderência. | 31 |
| Figura 21: Banho de aquecimento (<i>PSelecta[®]</i>). | 33 |
| Figura 22: Aparelho de lavagem a alta pressão (<i>Walter Cleaning System</i>). | 34 |
| Figura 23: Câmara de humidade (<i>Erichsen Testing Equipment</i>). | 35 |
| Figura 24: Câmara de nevoeiro salino (<i>Erichsen Testing Equipment</i>). | 36 |
| Figura 25: Preparação das amostras e soluções padrão para a determinação espectrofotométrica de silício. | 40 |
| Figura 26: Diagrama representativo dos esquemas de pintura aplicados nos Projectos A e B. | 41 |
| Figura 27: Esquema da linha de pintura a pó. | 42 |
| Figura 28: Esquema da linha de pintura líquida para peças provenientes da linha de pintura a pó. | 43 |
| Figura 29: Esquema da linha de pintura líquida. | 44 |
| Figura 30: Molde, fita adesiva e lupa usados na determinação da aderência pelo método da quadrícula. | 45 |
| Figura 31: Curva de calibração do dia 21 de Março de 2011. | 47 |
| Figura 32: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da concentração de silício. | 48 |
| Figura 33: Contribuições relativas da incerteza associada à veracidade e à precisão média na determinação da concentração de silício. | 48 |
| Figura 34: Percentagem de peças <i>OK</i> e <i>NOK</i> obtidos nos resultados dos ensaios de laboratório das peças da linha de pintura líquida (dados da tabela 8). | 49 |

| | |
|--|------|
| Figura 35: Concentração de silício no banho à base de silanos da linha de pintura líquida, com as respectivas incertezas associadas e valor mínimo. | 51 |
| Figura 36: Concentração de silício no banho à base de silanos da linha de pintura a pó, com as respectivas incertezas associadas e valor mínimo. | 52 |
| Figura 37: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da espessura média do esquema de pintura com primário 1. | 55 |
| Figura 38: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da espessura média do esquema de pintura com primário 2. | 55 |
| Figura 39: Espessuras médias das longarinas, com primário 1 e 2, com as respectivas incertezas associadas e valores limites de aceitação. | 56 |
| Figura 40: Curva de calibração do dia 22 de Março de 2011. | V |
| Figura 41: Curva de calibração do dia 23 de Março de 2011. | V |
| Figura 42: Curva de calibração do dia 24 de Março de 2011. | VI |
| Figura 43: Gráfico de residuais associado à curva de calibração do dia 21 de Março de 2011. | VIII |
| Figura 44: Gráfico de residuais associado à curva de calibração do dia 22 de Março de 2011. | IX |
| Figura 45: Gráfico de residuais associado à curva de calibração do dia 23 de Março de 2011. | IX |
| Figura 46: Gráfico de residuais associado à curva de calibração do dia 24 de Março de 2011. | IX |
| Figura 47: Valores de concentração obtidos nos ensaios de rotina do padrão de 86 ppm, com o valor mínimo e máximo de aceitação utilizados no controlo de qualidade. | XIV |
| Figura 48: Diagrama de causa-efeito associado à abordagem da reconciliação. | XV |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Vantagens do tratamento de conversão à base de silanos..... | 16 |
| Tabela 2: Ensaios laboratoriais realizados na caracterização dos revestimentos. | 29 |
| Tabela 3: Espaçamento entre os cortes na quadrícula consoante a espessura do revestimento [54]. | 31 |
| Tabela 4: Classificação da aderência consoante o destacamento na quadrícula [53, 54]. | 32 |
| Tabela 5: Avaliação da quantidade e da dimensão dos empolamentos obtidos após o ensaio fervente. | 33 |
| Tabela 6: Composição química da liga de alumínio extrudido [61]. | 39 |
| Tabela 7: Ensaios de resistência realizados às peças utilizadas neste trabalho. | 46 |
| Tabela 8: Concentração média de silício no banho à base de silanos da linha de pintura líquida, com as respectivas incertezas associadas, e os resultados dos ensaios de aderência. | 50 |
| Tabela 9: Concentração média de silício no banho à base de silanos da linha de pintura a pó, com as respectivas incertezas associadas. | 52 |
| Tabela 10: Resultados obtidos nos ensaios de aderência, antes e após o ensaio fervente, efectuados às calhas com primário 1. | 53 |
| Tabela 11: Resultados obtidos nos ensaios laboratoriais efectuados às longarinas com primário 1 e 2. | 54 |
| Tabela 12: Espessuras médias das longarinas, com as respectivas incertezas associadas, para os esquemas com primário 1 e 2. | 56 |
| Tabela 13: Custo associado às tintas utilizadas nos esquemas de pintura deste trabalho. | 58 |
| Tabela 14: Reagentes utilizados na determinação do silício pelo procedimento <i>ME/LAB/Silanos</i> | 58 |
| Tabela 15: Informação de segurança associada aos produtos químicos utilizados nos banhos da linha de pintura a pó e líquida. | II |

| | |
|--|-------|
| Tabela 16: Informação de segurança associada às tintas utilizadas nos esquemas de pintura aplicados às peças do Projecto A e B. | III |
| Tabela 17: Informação de segurança associada aos reagentes do <i>kit LYW 200 Aminosilan Test</i> utilizado na determinação do silício no banho à base de silanos.... | III |
| Tabela 18: Valores obtidos pela aplicação do teste <i>t</i> às curvas de calibração e o respectivo valor tabelado para um NC de 95%..... | VII |
| Tabela 19: Valores obtidos pela aplicação do teste de <i>Hartley</i> às curvas de calibração e o respectivo valor tabelado para um NC de 95%..... | VIII |
| Tabela 20: Valores obtidos para o declive e a ordenada na origem nas curvas de calibração dos dias 21 a 24 de Março de 2011, e respectivos desvios padrão..... | XII |
| Tabela 21: Valores obtidos na aplicação do teste <i>F</i> | XII |
| Tabela 22: Valores obtidos na aplicação do teste <i>t</i> | XIII |
| Tabela 23: Equações utilizadas no cálculo da incerteza associada à concentração de silício [67]...... | XVI |
| Tabela 24: Equações utilizadas no cálculo das fontes de incerteza associadas à espessura do revestimento [67]...... | XVII |
| Tabela 25: Valores tabelados para o teste de <i>Grubbs</i> para um NC de 95% [63].... | XIX |
| Tabela 26: Valores tabelados para o teste <i>F</i> [68]...... | XIX |
| Tabela 27: Valores tabelados para o teste <i>t</i> [68]...... | XIX |
| Tabela 28: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da concentração de silício. | XX |
| Tabela 29: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à veracidade da determinação da concentração de silício. | XXI |
| Tabela 30: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da espessura das longarinas com primário 1. | XXII |
| Tabela 31: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da espessura das longarinas com primário 2. | XXIII |
| Tabela 32: Valores obtidos pela medição de espessura do MRC e respectiva incerteza padrão relativa associada. | XXIV |

Tabela 33: Valores utilizados na determinação da recuperação média do MRC, com uma espessura de 126,5 μm , e respectiva incerteza padrão relativa associada. .. XXIV

Lista de abreviaturas

ME/LAB/Silanos – Nome atribuído ao procedimento interno implementado para a determinação espectrofotométrica de silício no banho à base de silanos

Projecto A – Projecto que inclui peças metálicas designadas por calhas

Projecto B – Projecto que inclui peças metálicas designadas por longarinas

Primário 1 / P1 – Primário (ou seja, a primeira camada do sistema de pintura) a pó

Primário 2 / P2 – Primário líquido

M – Metal

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

M – Massa molecular

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CEN – *European Committee for Standardization*

ISO – *International Organization for Standardization*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DIN – *Deutsches Institut für Normung e. V.*

Fervente – Ensaio de resistência à água em ebulição

Gt (0 a 5) – Classificação da aderência consoante o destacamento na quadrícula

m (0 a 5) – Classificação relativa à quantidade de empolamentos presentes na peça após o Fervente

g (0 a 5) – Classificação relativa à dimensão dos empolamentos presentes na peça após o Fervente

Qualicoat – *Association of Quality Control in the Lacquering, Painting and Coating Industry*

Jet Test – Ensaio de resistência à água sob alta pressão

HCC – Ensaio de resistência à humidade e condensação constante

NS – Ensaio de resistência ao nevoeiro salino

Wb – Infiltração da solução de cloreto de sódio no substrato

NC – Nível de Confiança

Fornecedor C – Fornecedor dos produtos químicos usados no pré-tratamento das linhas de pintura a pó e líquida

Fornecedor D – Fornecedor das tintas usadas nos esquemas de pintura

Peças OK – Peças que cumprem aos requisitos definidos pelo cliente e pela empresa

Estudo de silanos nas linhas de pintura da *Caetano Coatings* – Mestrado em Química Tecnológica e Qualidade

Peças *NOK* – Peças que não cumprem aos requisitos definidos pelo cliente e pela empresa

Long – Longarina

P – Primário

NP – Norma Portuguesa

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MRC – Materiais de Referência Certificados

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

Enquadramento do trabalho na empresa

Este trabalho foi desenvolvido no serviço de Engenharia da divisão *Automotive* da *Caetano Coatings*, nas instalações do Grupo Salvador Caetano no Carregado.

A *Caetano Coatings* foi fundada em 1991 como uma Unidade de Tratamento de Superfícies do Grupo Salvador Caetano, mas actualmente é uma empresa independente.

A divisão *Automotive* dedica-se à pintura e ao tratamento de superfícies para peças destinadas à Indústria Automóvel e Arquitectura. Nas suas várias linhas de produção são utilizadas diferentes tecnologias como a pintura a pó, a pintura líquida e a cataforese [1].

Este trabalho incidiu sobre a necessidade de controlar a concentração de silício, no tratamento de conversão à base de silanos para peças metálicas, que é efectuado nas linhas de pintura a pó e pintura líquida. Deste modo, foi necessário proceder à implementação de um método espectrofotométrico no Laboratório da *Caetano Coatings*. Para isso, definiu-se um procedimento interno designado por *ME/LAB/Silanos*.

As peças pintadas nas várias linhas de pintura são sujeitas a vários ensaios laboratoriais, de acordo com os requisitos do cliente e a normalização existente na empresa, para que se possa garantir que os revestimentos estão adequados à sua futura utilização. Na linha de pintura líquida, um dos problemas mais usual é a falta de aderência no revestimento aplicado, o que pode estar relacionado com problemas a nível da etapa do tratamento de conversão à base de silanos. Por este motivo, foi feito um acompanhamento dos resultados dos ensaios laboratoriais de peças metálicas do Projecto A (figura 1), que é bastante indicativo deste tipo de problemas, nos dias em que se retiraram amostras do banho à base de silanos. Assim, como foi feito um teste de pintura envolvendo primários diferentes (pó e líquido), de modo a avaliar se os problemas de aderência estão relacionados com o tipo de primário aplicado ou com o pré-tratamento químico.



Figura 1: Peças metálicas pintadas, designadas por calhas, do Projecto A.

Outro objectivo deste trabalho foi a optimização do processo de pintura de vários projectos ligados a componentes automóveis. Uma maneira de o conseguir passa pela substituição do primário 1 (pó) pelo primário 2 (líquido) e por isso, foram efectuados testes nas peças metálicas do novo Projecto B (figura 2).



Figura 2: Peças metálicas pintadas, designadas por longarinas, do Projecto B.

A figura seguinte pretende ilustrar o posicionamento do tema da dissertação e os serviços abrangidos na empresa *Caetano Coatings*.

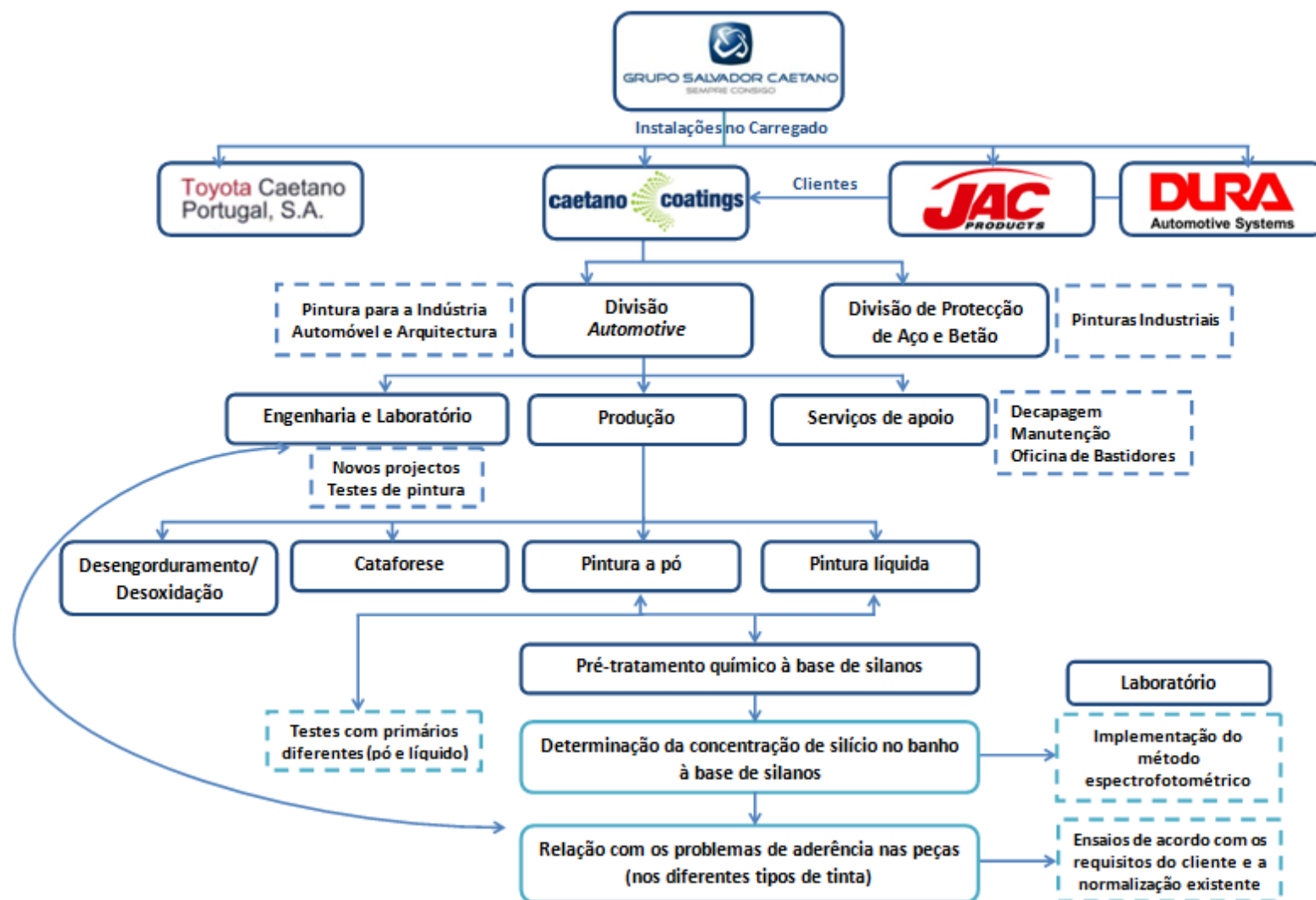


Figura 3: Esquema representativo do enquadramento deste trabalho de dissertação na *Caetano Coatings*.

1. Introdução

1.1. Protecção contra a corrosão

Quando a maioria dos metais está exposto à atmosfera oxida-se e retorna à sua forma inicial (minérios), que é termodinamicamente mais estável. Esta reacção é designada por corrosão, do termo em Latim *corrodere* ou seja corroer, que pode ser definida como a reacção química representada pela dissolução espontânea do metal pela reacção com o meio ambiente. De facto, a reacção química não ocorre directamente da interacção entre o metal e o agente oxidante presente no meio ambiente (por exemplo, a água ou o oxigénio). Em vez disso, é o resultado obtido das reacções anódica (oxidação do metal na equação (1)) e catódica (redução do oxigénio ou da água nas equações (2) a (4)) que ocorrem simultaneamente na superfície, de acordo com as seguintes equações [2-4]:



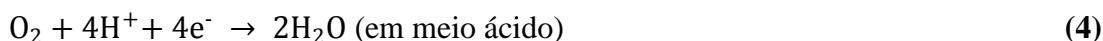
Reacção catódica:



ou



ou



ou



Os efeitos da corrosão no dia-a-dia são directos, pois afectam o tempo de vida dos bens, e indirectos, uma vez que os produtores e os fornecedores de bens e serviços incluem os custos da corrosão nos preços aplicados aos consumidores [3].

Quando se selecciona um material para uma determinada aplicação devem ser tomados em conta muitos factores, como as propriedades físicas e mecânicas, a resistência à corrosão e o seu custo. Com a aplicação de uma técnica de protecção

adequada, como o caso da aplicação de revestimentos por pintura, podem ser usados materiais mais baratos com as propriedades físicas e mecânicas necessárias, mas que podem não ter a resistência à corrosão desejada. Além dos revestimentos fornecerem uma protecção ao substrato (superfície a ser revestida), também têm uma vertente decorativa [2].

Segundo a literatura [5], para melhorar o desempenho da protecção contra a corrosão de um revestimento, a aderência é um requisito essencial que depende da afinidade entre o revestimento e o substrato e da preparação a que a superfície foi sujeita.

Antes da aplicação de um revestimento a etapa da preparação da superfície através do pré-tratamento químico é crucial. Este fornece um revestimento de conversão que juntamente com a pintura irão proteger as peças metálicas contra a corrosão. Além disso, é também o pré-tratamento que assegura a qualidade do revestimento e promove uma boa aderência ao substrato [6]. Para isso, as superfícies metálicas a revestir têm de estar isentas de contaminantes, como por exemplo óleos e gorduras. Também só em tais condições é possível obter revestimentos de conversão homogêneos e de qualidade adequada à pintura posterior [7].

O pré-tratamento químico aplicado tem em consideração o metal a ser revestido, neste caso o alumínio.

1.1.1. Substrato metálico

O alumínio é muito utilizado na Indústria Automóvel. O seu consumo aumentou de tal forma que hoje ocupa uma posição equiparável à do ferro e do cobre, o que se deve às suas propriedades [8].

As principais vantagens do alumínio são a baixa densidade ($2,7 \text{ g/cm}^3$) em comparação como o ferro (densidade de $7,3 \text{ g/cm}^3$) e a sua resistência à corrosão, devido à camada fina de óxido formada pela exposição ao ar. A camada de óxido de alumínio é estável no intervalo de pH entre 4 e 8,5 protegendo o alumínio da corrosão. Mas, para valores de pH abaixo de 4 ou acima de 8,5 deixa de ser protectora devido à sua solubilidade [8]. Assim, em ambientes marítimos e

industriais, a camada de óxido pode dissolver-se e dar origem à corrosão no alumínio.

É importante salientar que o alumínio possui boas condutibilidades eléctricas e térmicas. O desenvolvimento de ligas com vários elementos permitiu solucionar a fraca resistência mecânica do alumínio, como é o caso da adição de cobre para melhorar a resistência mecânica ou a adição de magnésio e zinco para melhorar a soldadura [7-9]. Neste trabalho, o substrato utilizado foi uma liga de alumínio extrudido (AlMgSi_{0,5}).

1.1.2. Pré-tratamento químico

A finalidade do pré-tratamento químico é:

- ✓ Limpar a superfície do metal através da remoção de contaminantes, como por exemplo gorduras e óleos, e de revestimentos de protecção temporária anteriormente aplicados para proteger o metal;
- ✓ Melhorar a aderência da tinta e a protecção contra a corrosão através da aplicação de um revestimento de conversão [10, 11].

Neste caso, nas linhas de pintura a pó e pintura líquida, para o pré-tratamento químico das superfícies metálicas recorreu-se a um tipo de tratamento de conversão à base de silanos. A sua aplicação é efectuada num túnel por pulverização com as seguintes etapas: pré-desengorduramento, desengorduramento, lavagem com água, desoxidação, lavagem com água, lavagem com água desmineralizada, tratamento de conversão à base de silanos e lavagem com água desmineralizada (figura 4).



Figura 4: Etapas do pré-tratamento químico com um tratamento de conversão à base de silanos.

1.1.2.1. Desengorduramento

Segundo a literatura [5], está provado que uma limpeza apropriada da superfície do alumínio é uma das etapas mais importantes no seu processo de pintura.

Se o metal for bem desengordurado, ao ser lavado, deve aparecer um filme contínuo e uniforme de água sobre a superfície metálica. Enquanto, se estiver mal desengordurado irá ocorrer uma quebra do filme de água devido à presença de óleo na superfície, o qual não possui afinidade com a água, conforme se pode ver na figura 5 [12, 13].

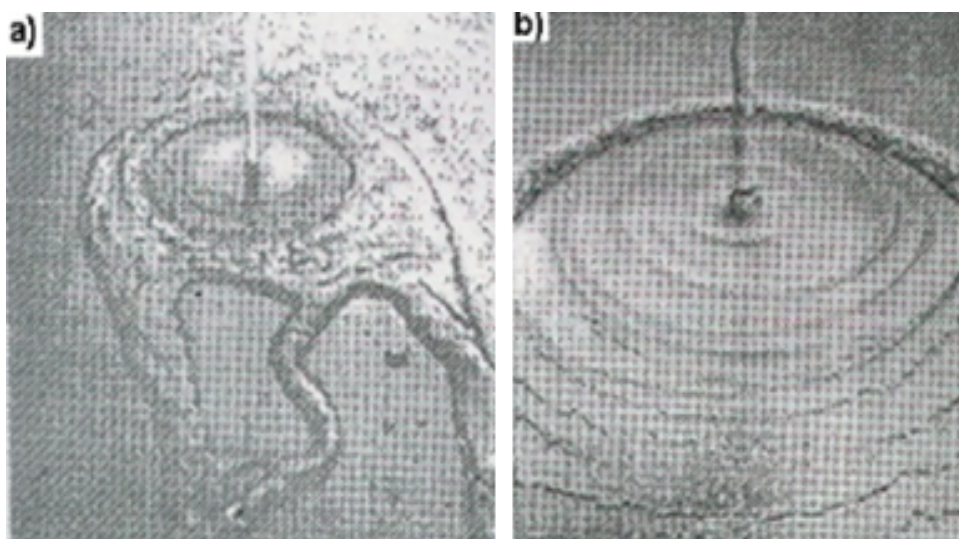


Figura 5: Aspecto visual de uma superfície: (a) mal desengordurada e (b) bem desengordurada [12, 13].

Os principais tipos de desengorduramentos são: o desengorduramento alcalino e o ácido.

Os desengordurantes alcalinos são compostos por uma base mineral, que tem como principais componentes: os hidróxidos e os carbonatos de sódio ou potássio (para manter a alcalinidade), os silicatos (para remoção de partículas), os orto-fosfatos e agentes complexantes. A tarefa principal da base mineral é a remoção de contaminantes inorgânicos. Esta tem um pH compreendido entre 10 e 12,5 e é normalmente solúvel em água às temperaturas de trabalho [7, 12].

Este tipo de desengordurante também contém surfactantes, que são compostos que têm um grupo hidrofílico, que possui afinidade com a água, e um grupo hidrofóbico, que não têm afinidade com a água. O primeiro é uma longa cadeia de moléculas etóxi e/ou uma cadeia de moléculas propóxi, e o segundo é tipicamente uma longa cadeia alquilo.

Os surfactantes devem ser compatíveis com a base mineral e com os contaminantes, serem estáveis às temperaturas de trabalho, serem solúveis em água e não apresentarem tendência para a formação de espumas. Normalmente, são usados surfactantes não-iónicos devido a cumprirem melhor a legislação ambiental.

A tarefa dos surfactantes é remover os contaminantes orgânicos, como os óleos, como se pode ver no mecanismo da figura seguinte. Primeiro os grupos hidrofóbicos dos surfactantes interagem com o óleo, ficando adsorvidos na superfície. Depois, os surfactantes reduzem a tensão superficial, o que permite separar as gotas de óleo na forma de micelas [7, 12].

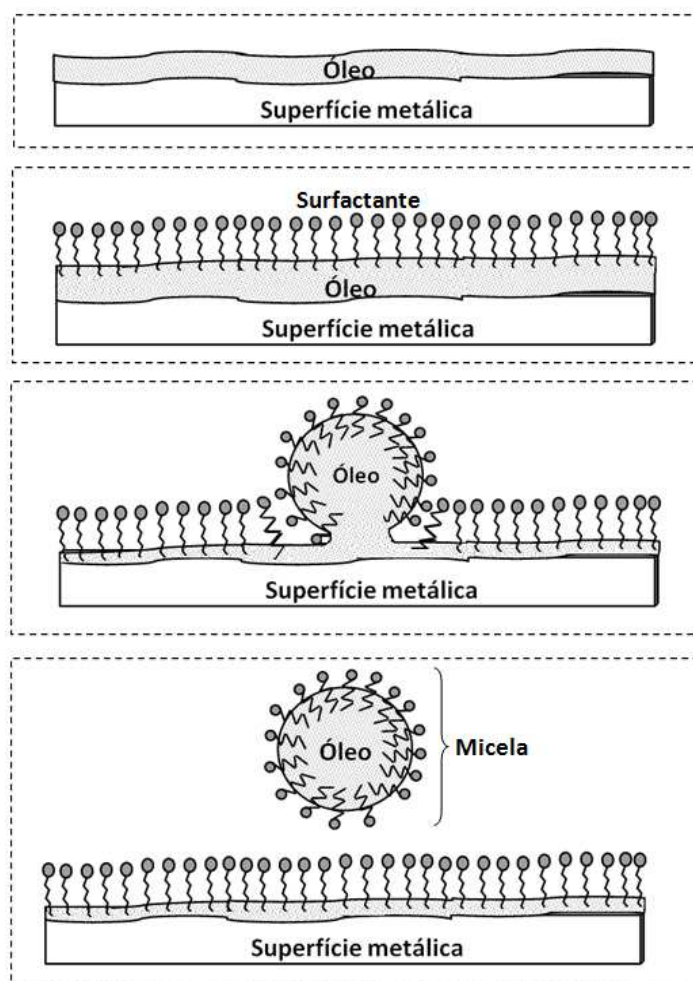


Figura 6: Mecanismo de remoção de óleos da superfície metálica (adaptado de [12]).

Os desgordurantes ácidos são geralmente constituídos por misturas de ácidos minerais (ácido sulfúrico e fosfórico), de agentes complexantes e surfactantes.

Com a utilização destes desgordurantes tem-se uma acção de limpeza dupla, uma vez que além da eliminação de contaminantes ainda tem uma componente de desoxidação da superfície metálica [13].

A escolha do tipo de desgordurante não depende só do metal, mas também da natureza e da quantidade das impurezas [14]. No caso do alumínio, tanto os desgordurantes alcalinos como os ácidos são usados [5]. Geralmente, o mais utilizado é o alcalino seguido de uma desoxidação ácida, como é o caso da linha de pintura a pó. Contudo, na linha de pintura líquida é utilizado o desgorduramento ácido, pois é necessário obter-se uma maior perda de massa da superfície metálica para se alcançar uma boa aderência à tinta líquida.

1.1.2.2. Lavagens

O objectivo desta etapa é garantir a remoção de todos os produtos químicos e contaminações que possam permanecer na superfície metálica, e para evitar que ocorra a contaminação das etapas seguintes (figura 4), o que iria causar sérios problemas no processo de pintura. Igualmente, pretende assegurar que a superfície metálica não contém sais higroscópicos para evitar a formação de bolhas, empolamentos e falta de aderência entre o revestimento e a superfície [13, 14].

1.1.2.3. Desoxidação

A desoxidação é realizada com a finalidade de promover: a remoção de óxidos da superfície metálica e a sua activação, ou seja torná-la uniformemente rugosa de modo a facilitar a aderência do revestimento à superfície. Normalmente, utilizam-se soluções ácidas como o ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico [13, 14].

1.1.2.4. Tratamento de conversão

A aplicação dos revestimentos de conversão resulta da aplicação dum tratamento químico com compostos inorgânicos sobre a superfície metálica limpa, de modo a melhorar a aderência e a resistência à corrosão. Esta camada torna a superfície metálica uniforme, aumenta a ligação da tinta, minimiza a propagação da corrosão sob a película se o revestimento for cortado, e melhora a resistência à corrosão do produto final [15].

Na Indústria Automóvel a utilização de tratamentos de conversão com compostos de crómio, considerados os inibidores de corrosão mais eficientes, foi proibida pelo Decreto-Lei n.º196/2003 de 23 de Agosto de 2003 (Diário da República – I Série – A). Este facto deve-se ao crómio hexavalente ser tóxico, cancerígeno (que é reconhecido pela Organização Mundial de Saúde) e perigoso para o ambiente [16-18].

A necessidade de alternativas para o pré-tratamento levou ao desenvolvimento de vários tratamentos com outros inibidores, como é o caso dos trialcóxissilanos, conhecidos por silanos e designados de *verdes* por Van Ooij [16].

O uso dos silanos deve-se a estes serem excelentes promotores de aderência de diferentes revestimentos por pintura, como o caso dos poliuretanos, poliésteres e acrílicos. Além disso, vários estudos mostraram que estes compostos promovem a aderência entre materiais orgânicos (por exemplo, tintas) e inorgânicos (por exemplo, metais) [5, 6]. O facto dos silanos fornecerem um bom desempenho de aderência aliado ao seu baixo impacto ambiental, levou a que os tratamentos de conversão à base de silanos tenham substituído o tratamento com crómio hexavalente [18].

Segundo a literatura [19], alguns estudos provaram que os tratamentos de conversão à base de silanos têm um desempenho adequado à protecção contra a corrosão e à aderência da tinta. No entanto requerem a adição de outros compostos para garantir a mesma eficiência que os tratamentos com crómio originavam. Os silanos são considerados retardadores de corrosão. Alguns estudos de metais com películas de silanos mostraram uma protecção eficiente durante 6 meses a 1 ano, sem recorrer a outros revestimentos [6].

Um outro interesse da película de silanos são as propriedades mecânicas, como a resistência ao risco, impacto e ao desgaste [6].

1.1.2.4.1. Silanos

Os silanos são compostos híbridos, com a fórmula geral $Y-Si(OR)_3$, onde -OR é um grupo alcóxido hidrolisável, como por exemplo etóxido e metóxido, e -Y é um grupo organo-funcional, que pode ser um grupo alquilo, arilo, vinilo, amina, epóxi e metacrilato.

Assim, estes compostos apresentam um grupo orgânico que confere uma maior flexibilidade e permite a ligação à resina da tinta aplicada. E o grupo inorgânico é o responsável pelo aumento da resistência, durabilidade e aderência ao substrato metálico [6, 16, 20].

➤ Mecanismo de formação da película de silanos

O princípio de aderência do silano em substratos metálicos baseia-se na reactividade do grupo trialcóxido, $Si(OR)_3$ [5]. Este grupo é hidrolisado (equação (6)) para formar grupos silanol ($Si-OH$) hidrofílicos, originando moléculas de álcool.

Estas reagem com os hidróxidos presentes na superfície metálica, formando ligações de hidrogénio.

Geralmente, assume-se que depois da secagem (procedimento que se segue ao esquema da figura 4) ocorrem duas reacções de condensação [16]. Na primeira, os grupos silanol reagem entre si de acordo com a equação (7). No entanto, o grupo silanol reage com os hidróxidos metálicos estabelecendo ligações covalentes entre os grupos -OH de ambos e de acordo com a segunda reacção de condensação, normalmente designada por silanização (equação (8)) [5, 16, 17, 20-22]. A figura seguinte ilustra as reacções de hidrólise e de condensação descritas anteriormente.

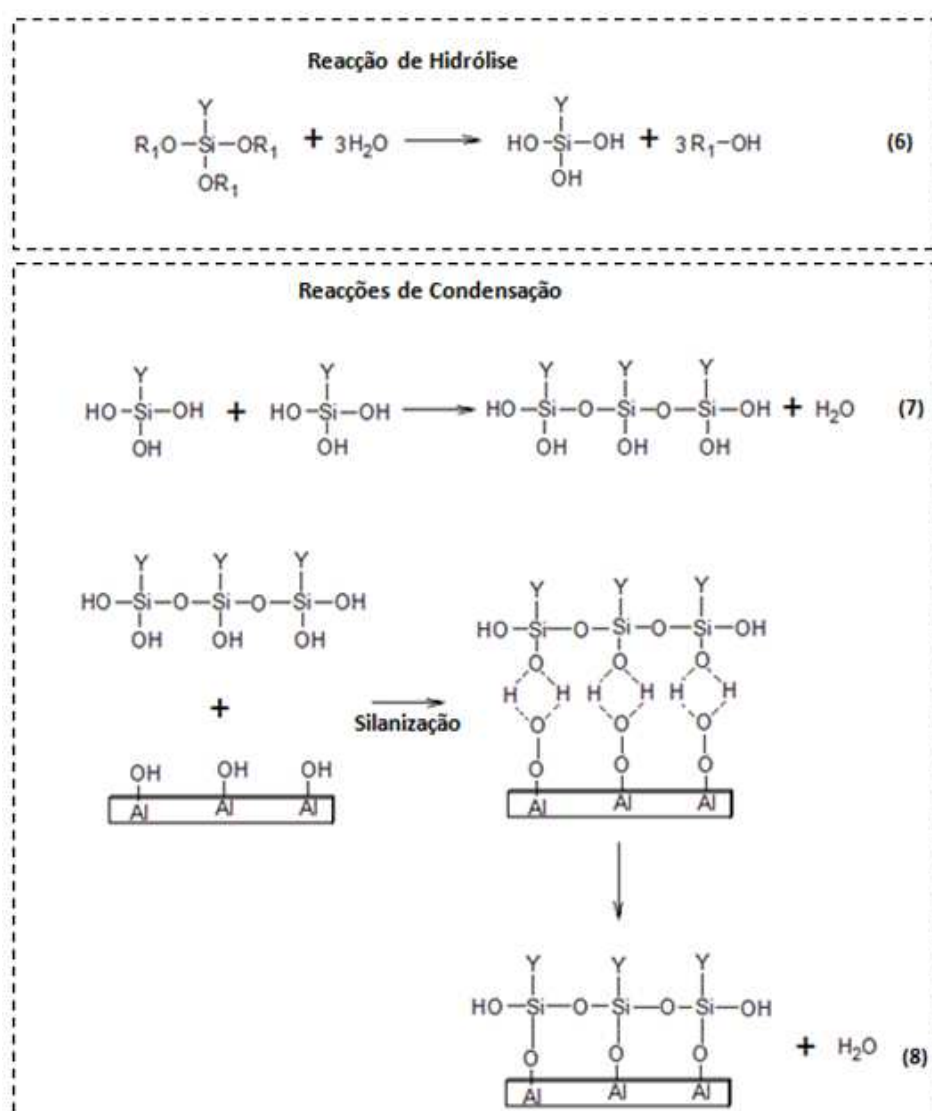


Figura 7: Mecanismo de formação da película de silanos.

A reacção de silanização ocorre em competição com a reacção de condensação dos grupos silanol que interagem entre eles. Quando a velocidade da reacção de hidrólise é superior à reacção de condensação ocorre a formação de muitas ligações Si-O-M entre silanóis e o metal, o que se verifica quando o pH da solução é baixo. O caso contrário ocorre quando o pH da solução é elevado e origina a formação de poucas ligações Si-O-M. Por este motivo, a primeira condição é a desejada, pois corresponde a uma película de silanos mais aderente [5, 17, 23].

Como resultado das reacções de hidrólise e de condensação ocorre a formação de uma rede interligada densa e interpenetrante, que é a película uniforme de silanos que reveste o metal. A excelente ligação da película de silanos à superfície do metal deve-se às ligações covalentes representadas por M-O-Si e Si-O-Si (siloxano) [16, 20-22].

➤ Silanos modificados

A película de silanos fornece uma barreira muito fina, mas eficiente para impedir a difusão do oxigénio no metal. Como exemplo, quando a água ou um ião *agressivo* (caso do ião cloreto) atingem a superfície metálica, a película de silanos não assegura uma boa inibição do processo de corrosão como nas superfícies sujeitas a tratamentos à base de crómio. Assim, para melhorar as propriedades da película de silanos têm sido adicionados alguns inibidores de corrosão [17, 24].

Os óxidos de zircónio e de titânio são utilizados nos tratamentos de conversão à base de fluoro-zircónio ou de fluoro-titânio em alternativa ao uso do crómio hexavalente. Por este motivo vários produtos comerciais à base de silanos têm incluídos compostos desta natureza [17, 25, 26].

Neste trabalho foram utilizados produtos comerciais no tratamento de conversão à base de silanos, por isso a sua composição não é inteiramente conhecida devido à confidencialidade dos mesmos. No entanto, sabe-se que o grupo organo-funcional é um grupo amino e que segundo a literatura [28], o 3-aminopropil-trietóxisilano é muito utilizado no pré-tratamento químico do alumínio e por isso, este poderá ser o composto presente no banho à base de silanos utilizado [20, 22]. Considerando esta hipótese e que é utilizado um ácido

fluoro-zircónio, é de prever que o precipitado na forma de óxido de zircónio (equação (9)), irá proporcionar aderência e formar ligações com os óxidos da superfície metálica e com os grupos hidrolisáveis dos silanos [25], figura 8.

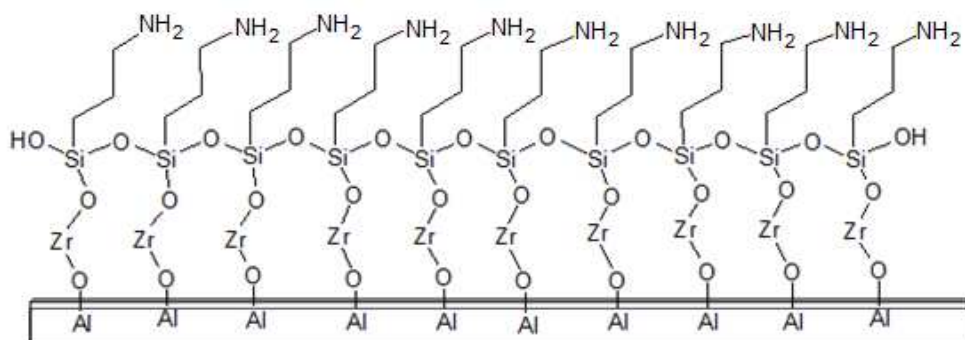


Figura 8: Proposta de estrutura da película de silanos formada após o tratamento de conversão.

Pela proposta de estrutura representada na figura 8 é de supor que a incorporação de óxido de zircónio pode conduzir ao bloqueio dos poros da película de silanos, um efeito importante para aumentar as suas propriedades de barreira [27].

➤ Reacção entre a película de silanos e tinta líquida e pó

A excelente qualidade da aderência ao revestimento deve-se à reacção do grupo organo-funcional do silano com a resina da tinta líquida e pó, o que leva à formação de ligações covalentes silano-resina [20].

Considerando a hipótese representada na figura 8, a reacção entre o aminosilano e uma resina epóxi (componente do primário 1) e uma resina de poliuretano (componente do primário 2), pode ser representada como se ilustra na figura 9.

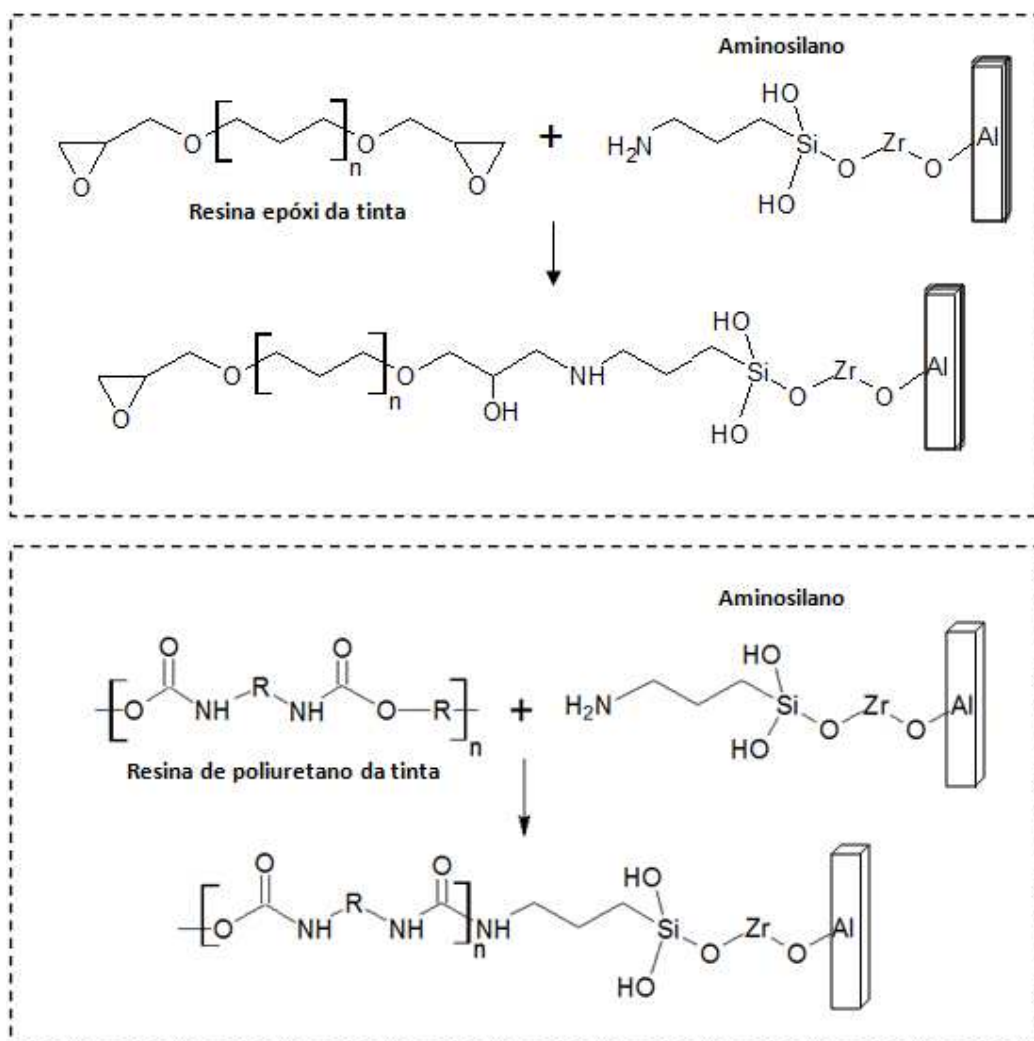


Figura 9: Proposta de esquema reaccional entre um silano com grupo amino e uma resina epóxi do primário 1 e de poliuretano do primário 2.

Na literatura existem vários estudos relativos às propriedades da película de silanos obtida no tratamento de conversão. Mas, a protecção contra a corrosão fornecida pelo sistema constituído pelo pré-tratamento químico e revestimento não é alvo de estudos muito abundantes [24]. Com este trabalho, fez-se uma proposta para a protecção contra a corrosão obtida com a aplicação de um tratamento de conversão à base de silanos e dois tipos de primário, a primeira camada do sistema de pintura.

A figura seguinte pretende ilustrar uma possível estrutura para o sistema em estudo, constituído pela película de silanos e pelo primário 1 e 2.

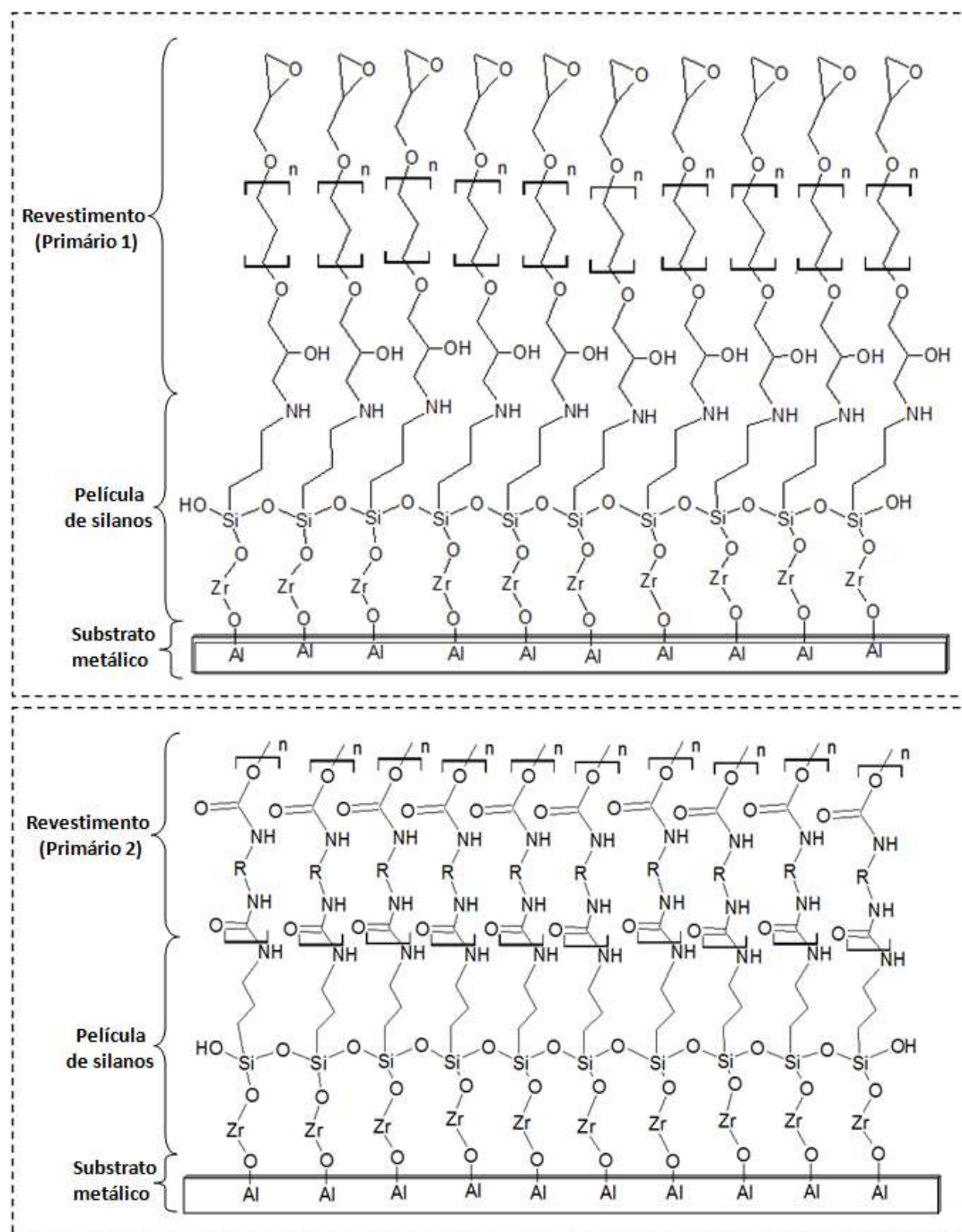


Figura 10: Proposta de representação esquemática do revestimento obtido pela aplicação do tratamento de conversão à base de silanos e do primário 1 e 2.

Com este tipo de tratamento de conversão obtém-se uma película incolor com uma espessura entre 40-100 nm e que depende da concentração do banho industrial. A figura 11 representa uma imagem da película de silanos obtida por SEM [22].

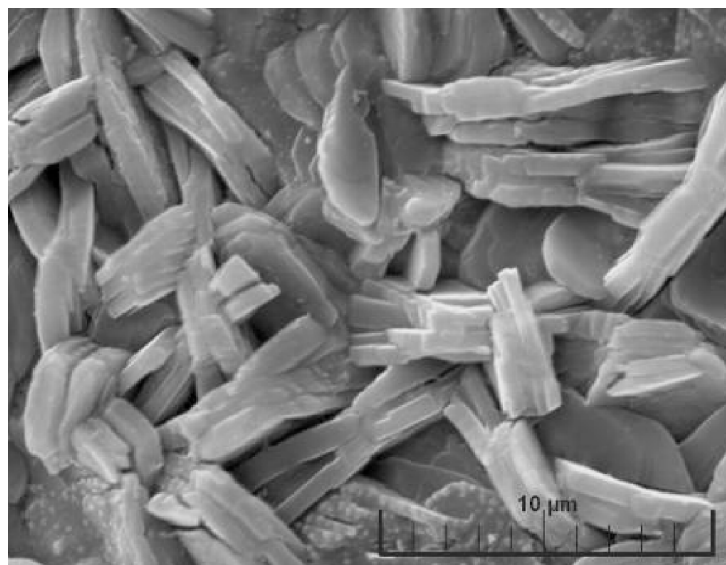


Figura 11: Imagem de SEM da película de silanos [22].

➤ Aplicação

Nas linhas de pintura a pó e pintura líquida, a aplicação deste tratamento de conversão é efectuada por pulverização, com uma duração que varia entre 1 a 2 minutos, de uma mistura de compostos à base de silanos e de ácido fluoro-zircónio. Os parâmetros gerais de preparação do banho industrial são: temperatura ambiente de 20°C a 40°C, pH de 4,0 a 4,1 e temperatura de secagem aproximada de 80°C.

➤ Determinação de silício no banho à base de silanos

A concentração de silício é controlada no banho industrial à base de silanos por espectrofotometria, seguindo um procedimento interno designado por *ME/LAB/Silanos*, onde se utiliza o *kit LYW 200 Aminosilan Test* fornecido pelo Fornecedor C (figura 12).



Figura 12: Kit LYW 200 Aminosilan Test utilizado no procedimento interno ME/LAB/Silanos.

O procedimento *ME/LAB/Silanos* pode ser dividido em duas partes, em que na primeira forma-se o ácido silícico (Si(OH)_4). Para isso, efectua-se a digestão a elevada temperatura da amostra (Y-Si(OH)_3) em meio ácido (à base de ácido sulfúrico, H_2SO_4) e na presença simultânea de um agente oxidante dissolvido (persulfato de potássio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), utilizando o termóstato da figura 13 [29].

A segunda parte é semelhante à determinação espectrofotométrica da sílica (SiO_2) na água pela formação de um complexo azul de molibdénio [30-33]. Neste caso, a análise baseia-se na formação de ácido silicomolíbico ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, amarelo) a partir da reacção do molibdato de amónia ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com o ácido silício, a pH baixo, devido à adição de ácido sulfúrico.

Ao ácido silicomolíbico é adicionada uma mistura de sulfato de *p*-metilaminofenol ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$) e bissulfito de potássio (KHSO_3), que o reduz formando o silicomolibdato (azul). Este tem uma absorção máxima a 816 nm e a sua concentração é proporcional à concentração de sílica. Para se obter a concentração de silício utilizou-se um factor de conversão a relação entre as massas moleculares dada por $\text{M}(\text{Si})/\text{M}(\text{SiO}_2)$ [29-33].

A adição de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) pretende eliminar uma interferência de fosfato, possivelmente presente no banho à base de silanos, que também reage com o molibdato de amónia formando o ácido fosfomolíbico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) [30].



Figura 13: Termóstato de alta temperatura (*Hach Lange* com o modelo HT 200 S) e espectrofotómetro (*Hach Lange* com o modelo DR 2800).

A concentração de silício na preparação do banho à base de silanos é aproximada de 40 ppm e que corresponde ao valor mínimo que o banho deve apresentar.

➤ Vantagens

A aplicação do tratamento de conversão à base de silanos em superfícies metálicas tem várias vantagens, como as apresentadas na tabela seguinte [21, 22].

Tabela 1: Vantagens do tratamento de conversão à base de silanos.

| Vantagens | Descrição |
|--|--|
| Gerais | <ul style="list-style-type: none"> • Aplicação multi-metal; • Óptima protecção à corrosão; • Óptima aderência a qualquer tipo de pintura; |
| Ambientais | <ul style="list-style-type: none"> • Reduzidos custos no tratamento de efluentes; • Ausência de gases perigosos e cancerígenos; • Não contém metais pesados. |
| Para o utilizador | <ul style="list-style-type: none"> • Manuseamento seguro; • Controlo do banho muito simplificado; • Reduzidos riscos de explosão. |
| Relativamente a outros tratamentos de conversão | <ul style="list-style-type: none"> • Melhor resistência à corrosão; • Sem aquecimento (menor custo de energia); • Tempos de tratamento mais curtos; • Conformidade ambiental; • Praticamente isento de lamas; • Manutenção reduzida. |

1.2. Revestimentos por pintura

A pintura é uma das técnicas de protecção mais utilizadas e mais difundida, uma vez que tem uma fácil aplicação e é económica [3, 34].

O processo de pintura consiste na aplicação de uma tinta, que pode ser uma mistura líquida ou de partículas de pó, sobre um substrato que leva à formação de uma película, denominada por revestimento.

Neste trabalho irão ser abordados os revestimentos aplicados nas linhas de pintura a pó e pintura líquida da *Caetano Coatings*.

Na *Caetano Coatings* existem duas linhas de pintura a pó com pré-tratamentos diferentes, em que uma é destinada à pintura de componentes para a Indústria Automóvel e a outra está mais direccionada para a Arquitectura. Em ambas é possível a aplicação de pós de diferentes cores como revestimento final. No caso da primeira linha, muitos projectos levam à aplicação de primário a pó, sendo que depois são encaminhados para a linha de pintura líquida de modo a completar o esquema de pintura.

Na linha de pintura líquida é possível pintar componentes de automóveis à cor final da carroçaria, como no caso do Projecto A, mas também, peças metálicas e de plástico com uma variada gama de cores.

1.2.1. Propriedade barreira

O revestimento tem o objectivo de isolar o substrato do meio agindo com a função de uma barreira anticorrosiva [2].

No entanto, as propriedades de barreira têm limitações, uma vez que os revestimentos são permeáveis a agentes agressivos, como é o caso da água ou do oxigénio. Este facto deve-se aos revestimentos poderem apresentar pequenas falhas, que irão funcionar como zonas de acesso preferenciais dos agentes corrosivos ao substrato. Estas falhas funcionam como poros anódicos, onde ocorre a oxidação do metal, e catódicos, onde ocorre a redução da água ou do oxigénio, dando origem a uma célula galvânica [2, 9].

A eficiência da protecção à corrosão, de forma geral, será proporcional ao número de defeitos e falhas no revestimento. Quanto menor o número de falhas e mais isolante for a película, maior será a protecção associada [14].

1.2.2. Aderência

Apesar das excelentes propriedades que um revestimento possa apresentar, se não tiver uma boa aderência, não cumpre com os objectivos da sua aplicação [2, 36].

Deste modo, a aderência pode ser definida como o efeito das forças de atracção na interface de duas fases sólidas diferentes que se aproximam [37].

Segundo a literatura, no caso dos revestimentos referem-se dois tipos de aderência, a química e a mecânica [38].

Na aderência química incluem-se as ligações primárias (iónica ou covalente), secundárias (dipolos permanentes, dipolos induzidos, forças de dispersão) e de hidrogénio. As ligações químicas primárias são altamente desejáveis devido à força da ligação, e por isso dão origem a uma óptima aderência [36-38].

A aderência mecânica (figura 14) ocorre quando a tinta entra em contacto com as cavidades (vazias e rugosas) do substrato. Depois do tratamento térmico, o revestimento é ancorado mecanicamente nas cavidades e forma-se uma ligação metálica. Este mecanismo justifica a preparação da superfície antes da sua pintura, pois aumenta-se a rugosidade, melhorando a aderência [36, 37]. Este conceito é aplicado para a tinta líquida e para o pó.



Figura 14: Aderência mecânica [37].

1.2.2.1. Molhagem do substrato

No caso da pintura líquida, um dos pré-requisitos para uma aderência mecânica eficiente são uma molhagem adequada do substrato pela tinta durante a sua

aplicação. Isto implica que a tinta entre em contacto, ou *molhe*, o substrato, e para isso tem de ter uma baixa tensão superficial para que o ângulo de contacto tenha um valor aproximado de zero.

Outro dos pré-requisitos é a baixa viscosidade da tinta, uma vez que um líquido altamente viscoso não irá fluir, ou *molhar* tão facilmente como um líquido com baixa viscosidade [36, 37]. Mas tem de ser controlado para não provocar defeitos de pintura como por exemplo, os designados de escorridos.

Os requisitos de baixa tensão superficial e viscosidade também são aplicados na pintura a pó, mas para o pó depois de fundido.

1.2.3. Esquema de pintura multi-camada

Como já foi referido anteriormente, os revestimentos não estão sempre isentos de poros, e por isso uma óptima protecção do substrato nem sempre é garantida com uma só camada de revestimento. Por isso, as tintas com diferentes composições e funções são, portanto, muitas vezes aplicadas em sucessão e originam um esquema de pintura multi-camada [39].

Os objectivos básicos da aplicação dum esquema de pintura multi-camada são proteger e decorar o substrato. Assim, para a protecção do substrato efectua-se o pré-tratamento químico do metal e a aplicação de um primário, enquanto que para a decoração aplica-se uma base e um verniz [10].

O esquema de pintura multi-camada aplicado nos componentes automóveis utilizados neste trabalho está apresentado na figura 15 [11, 37].

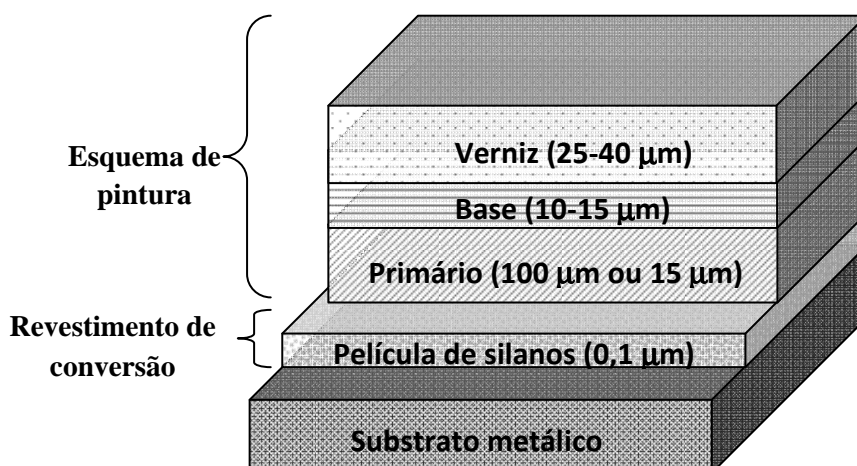


Figura 15: Esquema de pintura multi-camada aplicado nos componentes automóveis.

Nos esquemas de pintura utilizados neste trabalho, a espessura obtida para o primário 1 é de 100 μm , para o primário 2 é aproximadamente igual a 15 μm , para a base 1 e 2 é de 15 μm e para o verniz 1 é de 30 μm .

1.2.3.1. Primário

O primário é a primeira camada aplicada numa superfície e actua como a base do esquema de pintura multi-camada, por isso deve originar uma superfície lisa, adequada a receber as outras camadas, a base e o verniz.

Na Indústria Automóvel, o objectivo da aplicação do primário é muitas vezes:

- ✓ Proteger contra a corrosão o substrato metálico: impedindo que esta se propague nas falhas do revestimento, que podem ser causadas na aplicação dos revestimentos, nas montagem dos componentes automóveis e no uso subsequente pelo cliente;
- ✓ Resistir aos danos mecânicos (por exemplo, provocados pela projecção de gravilha durante o trajecto do automóvel) e evitar a sua propagação no substrato metálico;
- ✓ Garantir a aderência à superfície a ser protegida e às outras camadas do esquema de pintura;
- ✓ Contribuir para o valor estético do esquema de pintura em geral actuando como um nivelante. Para isso, reduz as irregularidades da superfície

metálica ou de outra camada aplicada anteriormente, como por exemplo o primário cataforético [7, 11].

1.2.3.2. Bases

A base é aplicada sobre a superfície do primário e é coberta pela camada do verniz para que esteja protegida do ambiente. Esta tem como objectivo tornar a superfície uniforme, eliminar defeitos de pintura e dar cor [7, 12].

No caso das peças com o esquema de pintura líquida com o primário a pó torna-se necessária a etapa de despolimento, antes da aplicação da base líquida.

O despolimento pode ser definido como a operação mecânica de preparação da superfície da peça, com o objectivo de desbastar a peça com a utilização de lixas para lhe conferir rugosidade, de modo a melhorar a aderência à base líquida, neste caso [40].

1.2.3.3. Vernizes

O verniz é a última camada do esquema de pintura multi-camada. Esta camada não contém pigmentos e o seu objectivo é dar uma boa aparência final ao automóvel e ser a primeira linha de defesa contra as ameaças externas ambientais. Esta tem de ser resistente às agressões mecânicas, às influências dos solventes, aos agentes químicos, à água, às condições atmosféricas e apresentar um aspecto estético como é o caso do brilho [7, 11, 37].

1.2.4. Composições das tintas

As tintas podem ser definidas de acordo com a NP EN ISO 971-1 (1997) como o produto de pintura pigmentado, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protectoras, decorativas ou específicas e funcionais [35].

As tintas são constituídas por um veículo fixo, a resina, que é a porção não volátil; um veículo volátil, o solvente, que é a porção que se evapora quando uma tinta é aplicada sobre um substrato (apenas no caso das tintas líquidas); pigmentos,

que fornecem cor; cargas, para o enchimento e fornecer brilho ao revestimento e aditivos (figura 16) [41-43].

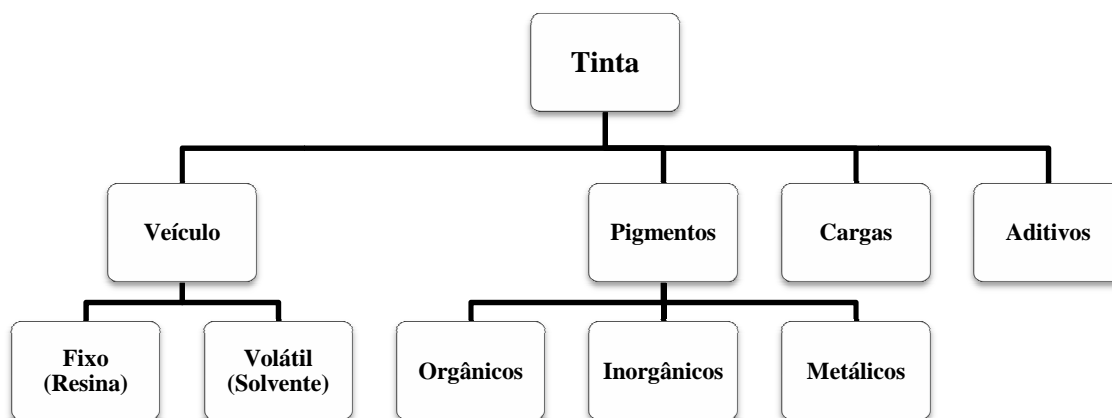


Figura 16: Constituintes de uma tinta.

1.2.4.1. Resina

A resina, também designada de ligante ou veículo fixo, é a responsável por manter a ligação entre as partículas sólidas da tinta, principalmente o pigmento. Esta é o componente mais importante da tinta pois as suas propriedades vão ser determinantes no tipo de revestimento que se vai formar. A resina é solúvel em solventes orgânicos ou em água, e é esta que confere certas características como a viscosidade, a aderência, a resistência química, a dureza e o brilho da película depois da secagem, promovendo a sua integridade ao longo do tempo de vida [15, 39, 41-44].

As tintas são classificadas de acordo com o seu tipo de resina. No caso das tintas líquidas a sua composição inclui o primário 2 e a base 1 com um sistema de dois componentes de resina de poliuretano. Estes sistemas são obtidos pela reacção de polimerização, por poliadição, entre um poliól (que também pode ser uma resina epóxi) e um diisocianato (alifático ou aromático). O poliól e o diisocianato (agente de cura) são fornecidos em separado e só são misturados momentos antes da aplicação da tinta.

Dependendo do tipo de poliól e diisocianato usado, conseguem-se obter revestimentos com características diferentes. Em geral, este tipo de sistemas tem excelentes propriedades de aderência, durabilidade, resistência à corrosão, química, mecânica e ao impacto [2, 41, 43-45].

Na base 2, a resina é poliéster e dá origem a características como uma excelente flexibilidade, resistência ao impacto, ao contacto com solventes e ao calor [39].

No caso do verniz 1, a resina é acrílica e responsável pela excelente estabilidade à luz solar, excelente resistência às condições atmosféricas e boa resistência química [2, 41, 43].

No caso dos revestimentos a pó, o primário 1 tem uma resina híbrida resultante da combinação de resinas epóxi e poliéster. Este tipo de resinas confere uma boa dureza, uma excelente resistência à corrosão, aos produtos químicos, ao calor além de uma excelente aderência [42, 46].

O agente de cura, referido anteriormente nas tintas líquidas, é usado para estabelecer ligações cruzadas com a resina a uma dada temperatura.

No pó, o agente de cura não deve reagir à temperatura ambiente mas reagir completamente no intervalo de 100°C a 180°C. Esta reacção é catalisada recorrendo a aminas, a anidridos ou a isocianatos [46].

1.2.4.2. Solvente

O solvente, também designado por veículo volátil, é utilizado para diminuir a viscosidade da tinta, fornecendo a consistência adequada e permitir uma aplicação ao substrato mais eficiente. Tanto a resina como o pigmento devem possuir alguma solubilidade no solvente usado, mas este não deve reagir com os outros constituintes da tinta.

A sua escolha deve ser adequada ao tipo de resina e pigmento, uma vez que para cada um destes existe um solvente ou uma mistura de solventes que torna a homogeneização do produto final mais eficaz e influencia as propriedades como a viscosidade, o brilho e a elasticidade [15, 39, 41-44].

Os esquemas de pintura podem ser classificados de acordo o tipo de solvente usado, em à base de solvente orgânico, à base de água, ou sem solvente [38].

Nas tintas à base de solventes orgânicos, são utilizados vários líquidos orgânicos como hidrocarbonetos (alifáticos ou aromáticos), álcoois e ésteres.

Contudo, estes solventes constituem um problema ambiental devido à emissão de compostos orgânicos voláteis (COV). Este problema resultou numa legislação com o objectivo de reduzir as emissões de COV. Na Europa, a directiva relativa à emissão de solventes [47] tem levado a que a indústria melhore a eficiência de aplicação das tintas. Este facto levou ao aparecimento das tintas à base de água, com elevado teor em sólidos e sem solventes, como o caso do pó [15, 38].

As tintas à base de água consistem no uso da água como solvente. Nestas adiciona-se cerca de 5-40% de solvente orgânico para melhorar a molhagem, a viscosidade e dispersão dos pigmentos [15].

Este tipo de tintas apresenta várias dificuldades a nível da preparação. Como por exemplo, a solubilidade das resinas normalmente utilizadas, como epóxi, poliuretano e acrílicas, é muito superior na maioria dos solventes orgânicos que em água [17, 38].

As tintas com elevado teor em sólidos têm elevadas quantidades de pigmento e resina que as tintas à base de solvente. Normalmente, têm um teor em sólidos entre 65 % e 85 % [15].

Os revestimentos a pó são utilizados na Indústria Automóvel devido à sua compatibilidade com a legislação ambiental, como referido anteriormente, e à sua qualidade, excelente comportamento contra a corrosão e aparência [7].

Os revestimentos a pó classificam-se em dois tipos: os termoplásticos e os termoendurecíveis. O primeiro tipo de revestimento obtém-se por um processo físico, de fusão do pó e por isso, ao reaquecê-los é possível voltar a fundi-los. Mas, na maioria das vezes, este tipo de revestimento apresenta uma fraca aderência à superfície metálica, o que não se verifica no segundo tipo, que é o mais utilizado. O revestimento termoendurecível obtém-se pela fusão do pó e polimerização com formação de ligações cruzadas, e por isso ao ser reaquecido não volta a fundir. Este tipo de revestimento tem uma elevada resistência ao contacto com solventes e uma excelente aderência [7, 13, 38, 46].

1.2.4.3. Pigmentos

Os pigmentos são o constituinte que proporciona a cor, o poder de cobertura, a opacidade, e influencia propriedades como a durabilidade, a resistência à abrasão e à corrosão, entre outras.

Estes existem como partículas sólidas finamente divididas, não devendo apresentar grande solubilidade na resina utilizada.

Os pigmentos são materiais naturais ou sintéticos, de composição inorgânica (como por exemplo, dióxido de titânio, óxidos de ferro, negro de fumo, azul-da-prússia, verdes de crómio, etc.), orgânica (vermelhos de toluidina, amarelos Hansa, verdes e azuis de ftalocianina) e metálica (como por exemplo, o alumínio e a mica). Os pigmentos inorgânicos não possuem cores tão brilhantes como os orgânicos, mas são mais baratos e mais resistentes aos efeitos da radiação, humidade e ataques químicos, apresentando assim maior durabilidade [15, 39, 41-44].

1.2.4.4. Cargas

As cargas são compostos inorgânicos, insolúveis na resina, cuja aplicação se deve maioritariamente à capacidade que têm de dar corpo à tinta, ao aumentar o seu volume a um preço reduzido. Estes são importantes também no brilho, resistência à abrasão, viscosidade, dureza e impermeabilidade ao dióxido de carbono, oxigénio, água e iões cloreto, presentes na atmosfera. Contudo, não conferem um poder de cobertura tão eficaz como os pigmentos e interferem na cor final da tinta. Idealmente, a mistura deverá conter uma pequena quantidade de cargas, senão corre-se o risco da qualidade da tinta diminuir, ao tornar-se muito porosa e pouco aderente.

Os principais tipos de carga são carbonatos, silicatos, sílicas, sulfatos [15, 39, 41-44].

1.2.4.5. Aditivos

Os aditivos são materiais adicionados às tintas em pequenas quantidades, com o objectivo de melhorar as propriedades da tinta e evitar a formação de defeitos. Por exemplo, alguns são adicionados para melhorar as características da tinta (como promotores de aderência, repelentes de água e espessantes), melhorar a dispersão de pigmentos durante o fabrico (como dispersantes e antiespumas), acondicionar a tinta

durante o armazenamento (bactericidas) e ajudar a formação da película (como secantes, plastificantes e agentes correctores de defeitos da superfície) [15, 39, 41-44].

1.2.5. Aplicação electrostática

A aplicação de tinta por projecção electrostática é a técnica utilizada nas linhas de pintura a pó e pintura líquida da *Caetano Coatings*.

O princípio básico da projecção electrostática assenta na projecção da tinta, através de ar comprimido até à pistola, que fica electricamente carregada. O movimento das partículas entre a pistola carregada e o substrato ao qual a tinta é aplicada é regido por uma combinação de forças eléctricas e mecânicas. As forças eléctricas são o resultado da interacção entre as partículas de tinta carregadas e o campo eléctrico entre o substrato e a pistola. E as forças mecânicas resultam do ar que projecta a tinta através da pistola. Assim, as partículas de tinta retêm a sua carga e aderem à peça. Enquanto esta se encontrar em frente à pistola, as partículas estão presas à superfície por influência do campo eléctrico existente. Quando o campo eléctrico é interrompido, devido ao afastamento da peça da pistola, as partículas carregadas continuam agarradas à superfície, atraídas pela carga de sinal oposto no substrato [9].

Este é o princípio seguido pela técnica de projecção electrostática do pó, pelo efeito corona (figura 17) [7, 12].

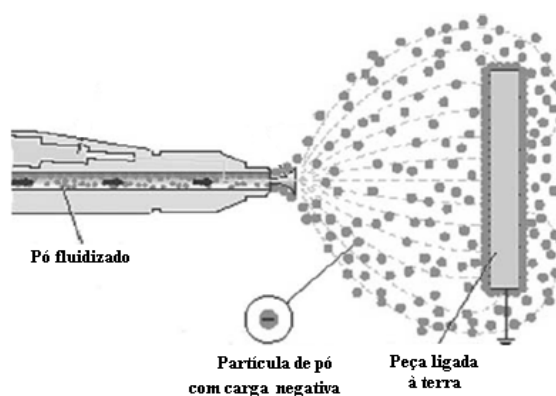


Figura 17: Aplicação electrostática do pó pelo efeito corona [12].

No caso das tintas líquidas, a técnica utilizada é a projecção electrostática por atomização de elevada rotação, que segue o princípio anterior e tem uma eficiência de 85-90%. Este tipo de aplicação de tinta líquida é efectuado pelo uso de um atomizador com um disco em forma de *sino*, que têm um diâmetro de 60-100 mm e é mantido a uma alta voltagem de 40-90 kV em relação à superfície metálica ligada à terra, que está a ser pintada. A velocidade do disco em forma de *sino*, cerca de 20 000-35 000 rpm, e a força aplicada ao revestimento faz com que as partículas de tinta líquida deixem a extremidade do disco como um *spray* atomizado, formando uma nuvem de gotas com carga negativa em direcção à superfície metálica a ser revestida (figura 18) [12, 48].

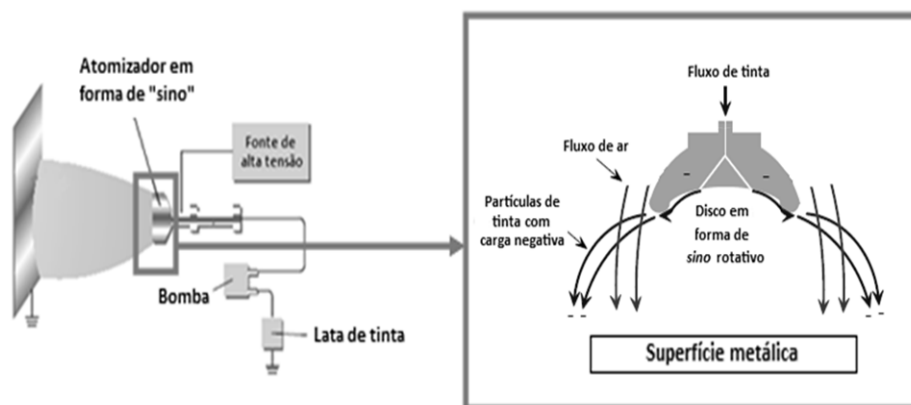


Figura 18: Projecção electrostática de elevada rotação com o uso dum atomizador com disco em forma de *sino* (adaptado de [48]).

1.2.6. Formação do revestimento

A formação do revestimento pode ocorrer de três maneiras, por secagem física, por cura química ou por ambos [38].

A secagem física baseia-se na evaporação do solvente de modo a obter-se um revestimento sólido [38]. Este é o caso observado no verniz 1, com uma resina acrílica.

Os revestimentos obtidos por cura química resultam da reacção entre a resina e o agente de cura [38].

Como referido anteriormente, no primário 2 e na base 1, a reacção de polimerização do sistema de dois componentes de poliuretanos ocorre quando se misturam o poliól e o diisocianato [45].

No caso da base 2, ocorre a reacção de polimerização de condensação entre a resina de poliéster e a melanina durante a cura [39].

No caso da pintura a pó, a cura ocorre em estufas com temperaturas de 170°C a 250°C, dependendo do tipo de pó e do substrato. O aquecimento possui a finalidade de promover a fusão do pó, e para isso os constituintes do pó têm de ter um ponto de fusão inferior a 205°C, e posteriormente, a polimerização. Nesta ocorre uma reacção química intermolecular de ligação cruzada (*cross linking*), entre os grupos funcionais da resina e o agente de cura, estabelecendo-se uma estrutura molecular complexa. É por este motivo que são utilizados polímeros com baixo peso molecular e consequentemente menor viscosidade, permitindo ainda que uma maior quantidade de pigmentos e aditivos possa ser incorporada [2, 26, 13, 49].

1.3. Impacto das tintas no ambiente

Os COV podem ser definidos como compostos orgânicos cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, seja inferior ou igual a 250 °C, como é o caso dos solventes orgânicos utilizados nas tintas [47].

A poluição provocada pelos COV afecta a qualidade do ar e é potencialmente nociva para a saúde pública, sobretudo em resultado da utilização de solventes orgânicos em determinadas actividades e instalações, como é o caso da pintura industrial. Deste modo, torna-se imprescindível a adopção de medidas legislativas destinadas a proteger a saúde pública e o ambiente das consequências destas emissões particularmente nocivas [50].

Relativamente à aplicação das tintas, existem três maneiras de baixar o nível dos solventes orgânicos emitidos pelas mesmas:

- ✓ Usar tintas com um elevado teor em sólidos (logo com um baixo teor em solventes orgânicos);
- ✓ Substituir os solventes orgânicos por água, ao utilizar tintas aquosas;

- ✓ Usar sistemas livres de solventes, como por exemplo os revestimentos a pó (utilizados neste trabalho).

O nível de solventes orgânicos emitidos também pode ser diminuído com certos métodos de aplicação, por exemplo aqueles que têm uma elevada eficiência de transferência, como é o caso da projecção electrostática utilizada neste trabalho [37].

1.4. Caracterização dos revestimentos

A caracterização dos revestimentos é muito importante pois permite avaliar se o comportamento das peças revestidas cumpre os requisitos definidos para a sua aplicação futura. A tabela seguinte apresenta os ensaios laboratoriais realizados neste trabalho.

Tabela 2: Ensaios laboratoriais realizados na caracterização dos revestimentos.

| Ensaios laboratoriais | Metodologias |
|---|-------------------------------------|
| <i>Espessura</i> | EN ISO 2808 |
| <i>Aderência pelo método da quadrícula</i> | EN ISO 2409 ASTM D3359-78 |
| <i>Resistência à água em ebulição</i> | Procedimento interno do laboratório |
| <i>Resistência à água sob alta pressão</i> | Procedimento interno do laboratório |
| <i>Resistência à Humidade e Condensação Constante</i> | ISO 6270-2 |
| <i>Resistência ao Nevoeiro Salino</i> | DIN 50 021 SS DIN 53 167 |

Os ensaios de determinação da espessura, de aderência pelo método da quadrícula e de resistência à água em ebulição têm um resultado imediato acerca do comportamento do revestimento.

Enquanto que, os ensaios de resistência ao nevoeiro salino e à humidade e condensação constante só permitem obter resultados num período de tempo mais alargado. Estes ensaios simulam o comportamento dos revestimentos expostos a condições artificiais, como aquelas a que os automóveis poderão estar expostos durante a sua utilização.

1.4.1. Espessura

A medição da espessura deve ser o primeiro ensaio a realizar, uma vez que a avaliação doutras propriedades dos revestimentos depende da sua espessura, que é uma grandeza constante [13].

A determinação da espessura é um dos requisitos mais importantes visto que a resistência ao exterior, o grau de protecção e o aspecto visual dependem em grande parte desta propriedade [49].

Esta determinação foi efectuada de acordo com a norma EN ISO 2808 e utilizando um medidor de espessuras com uma sonda para alumínio da figura seguinte [51].

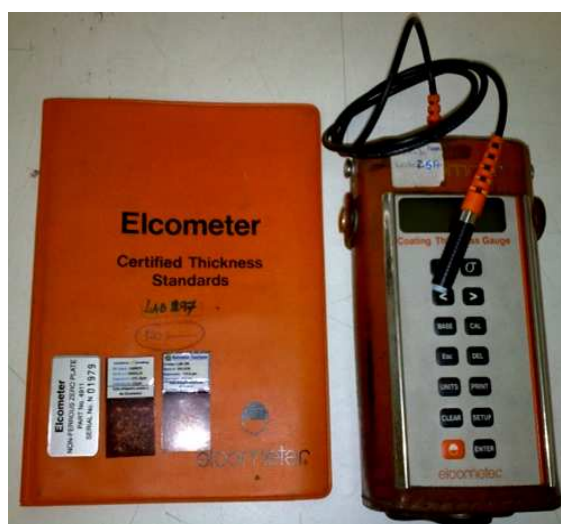


Figura 19: Medidor de espessuras (*Coating Thickness Gauge Elcometer®* com o modelo 355) com uma sonda para alumínio (*Elcometer®* com o modelo T35511982) e com os seus padrões de espessura (*Elcometer® Certified Thickness Standards*).

Este método utilizado é um ensaio não destrutivo, em que a espessura do revestimento é medida indirectamente segundo o princípio das correntes de *Foucault*. Este método baseia-se no facto da amplitude destas correntes, que são produzidas pela sonda ao entrar em contacto com o revestimento, ser função da distância ao metal de base e, portanto, da espessura do revestimento [52].

1.4.2. Aderência pelo método da quadrícula

O ensaio de aderência pelo método da quadrícula foi efectuada com base na norma EN ISO 2409 e ASTM D3359-78. Com este ensaio avalia-se a eficiência da

aderência do revestimento orgânico ao substrato metálico, e a aderência entre as várias camadas do revestimento orgânico [53, 54].

A aderência do revestimento determinada por este método deve ser definida como a sua tendência de destacar nas proximidades das linhas descritas com a forma de quadrículas, antes e depois da exposição a condições ambientais definidas [53].

Antes de efectuar este ensaio, é necessário determinar a espessura do revestimento, de modo a escolher o espaçamento adequado no molde (figura 20) para a formação da quadrícula, como se pode ver na seguinte tabela [54].

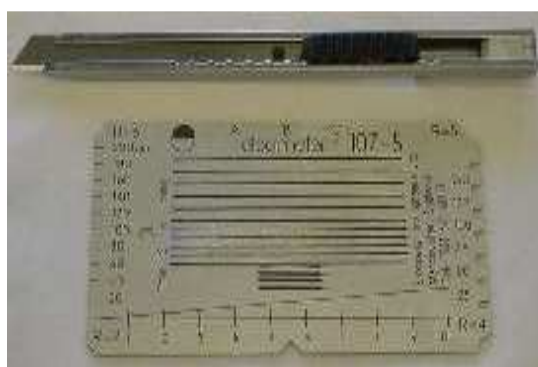


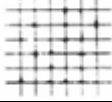
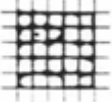


Figura 20: Molde (Elcometer®) utilizado para formar a quadrícula na determinação da aderência.

Tabela 3: Espaçamento entre os cortes na quadrícula consoante a espessura do revestimento [54].

| Espessura do revestimento | Espaçamento entre os cortes na quadrícula |
|--------------------------------------|---|
| Menor que 60 μm | 1 mm |
| 60 μm – 120 μm | 2 mm |
| Superior a 120 μm | 3 mm |

De acordo com os requisitos do Projecto B fornecidos pelo cliente, a especificação para a aderência é uma classificação igual a Gt 1. A avaliação é efectuada de acordo com a tabela 4.

Tabela 4: Classificação da aderência consoante o destacamento na quadrícula [53, 54].

| Classificação | Descrição | Aspecto da quadrícula |
|----------------------|--|---|
| Gt 0 | Nenhum dos quadrados da quadrícula se destacou. | |
| Gt 1 | Destacamento do revestimento nas intersecções das incisões que não afecta mais de 5% da quadrícula. |  |
| Gt 2 | O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das intersecções das incisões afectando nitidamente entre 5% e 15% da quadrícula. |  |
| Gt 3 | O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das intersecções das incisões, em parte ou na totalidade, em faixas largas; Ou destacou-se em parte ou na totalidade em diversas zonas das quadrículas afectando nitidamente entre 15% e 55% da quadrícula. |  |
| Gt 4 | O revestimento destacou-se ao longo dos bordos das intersecções das incisões em faixas largas; Ou alguns quadrados destacaram-se em parte ou na totalidade afectando nitidamente entre 35% e 65% da quadrícula. |  |
| Gt 5 | Destacamento total do revestimento. | |

1.4.3. Resistência à água em ebulição

O ensaio de resistência à água em ebulição, designado por ensaio fervente, é efectuado com o intuito de se obterem resultados sobre o comportamento do revestimento num curto espaço de tempo.

No laboratório, o procedimento associado a este ensaio baseia-se nas especificações da *Qualicoat*, uma vez que não se encontra normalizado. Este consiste em mergulhar as peças num banho de aquecimento (figura 21), contendo água desmineralizada em ebulição, durante 2 horas [55].



Figura 21: Banho de aquecimento (*PSelecta*®).

A avaliação dos resultados é efectuada em termos da classificação da aderência e do aparecimento de empolamentos, com base nas tabelas 4 e 5. Os empolamentos podem ser definidos como uma deformação convexa na película, que surge a partir de um destacamento localizado de uma ou mais camadas que constituem o revestimento por pintura [56].

Tabela 5: Avaliação da quantidade e da dimensão dos empolamentos obtidos após o ensaio fervente.

| <i>Empolamentos</i> | |
|---|--|
| <u>Quantidade de empolamentos:</u> | <u>Dimensão dos empolamentos:</u> |
| m0 = Nenhum | g0 = Não visíveis |
| m1 = Muito poucos | g1 = Microscópicos |
| m2 = Poucos | g2 = Visíveis (0,5 a 1 mm) |
| m3 = Moderado | g3 = Bem visíveis (1 a 2 mm) |
| m4 = Considerável | g4 = Ordem dos 2 a 5 mm |
| m5 = Denso | g5 = > 5 mm ou em cm |

A especificação do Projecto B para este ensaio é uma classificação para a aderência igual a Gt 2 e a ausência de empolamentos (m0/g0) [55].

1.4.4. Resistência à água sob alta pressão

O ensaio de resistência à água sob alta pressão, designado por *Jet Test*, é utilizado para avaliar a aderência entre as camadas do revestimento e entre o revestimento e o substrato, respectivamente. O método destina-se a simular as condições a que os revestimentos são submetidos a durante a lavagem a alta pressão dos automóveis [57].

Este ensaio foi efectuado e avaliado de acordo com o procedimento interno definido de acordo com as especificações de um documento designado por STD 1029, 5471 fornecido pelo cliente do Projecto B, e utilizando o aparelho de lavagem a alta pressão da figura seguinte [57].



Figura 22: Aparelho de lavagem a alta pressão (*Walter Cleaning System*).

Antes de realizar este ensaio é necessário efectuar duas linhas de corte na peça, até atingirem o substrato, com a dimensão de 60 mm para cada uma e de modo a formarem uma cruz. Em seguida, deve ser efectuado um círculo com aproximadamente 40 mm.

As condições para este ensaio são uma pressão da água igual a (120 ± 3) bar, uma temperatura da água de $(50 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, uma distância entre a ponta do aparelho e a

superfície da peça de 100 ± 3 mm, com um ângulo de 90° e um tempo de ensaio de 30 s [57].

Este ensaio foi efectuado e avaliado antes e depois da exposição das peças ao ensaio de resistência à humidade e condensação constante (descrito no ponto 1.4.5).

A especificação do Projecto B para este ensaio antes da exposição à humidade é um destacamento máximo de 10%, onde os danos ocorridos podem ser entre as camadas do revestimento ou entre este e o substrato. Enquanto que, o valor máximo para o resultado obtido depois da exposição à humidade é igual a 20%.

1.4.5. Resistência à humidade e condensação constante

O ensaio de resistência à humidade e condensação constante foi realizado de acordo com a norma ISO 6270-2 e utilizando a câmara de humidade da figura seguinte.



Figura 23: Câmara de humidade (*Erichsen Testing Equipment*).

Este ensaio é efectuado com o objectivo de observar o comportamento das peças revestidas, e de qualquer defeito existente nelas, quando submetidas a uma atmosfera húmida. Com este ensaio é possível verificar se as lavagens

correspondentes ao pré-tratamento foram bem aplicadas às peças e se estas estavam em boas condições, pois caso contrário, verifica-se o aparecimento de empolamentos após esta exposição [13, 58].

Este teste consiste na colocação das peças numa câmara, com uma temperatura de 40°C e uma humidade relativa de 100 %.

A avaliação é efectuada de acordo com o resultado da aderência após a exposição à humidade e o aparecimento de empolamentos, segundo as tabelas 4 e 5 respectivamente.

Segundo os requisitos do Projecto B fornecidos pelo cliente, a especificação para este ensaio é de igual classificação a Gt 1 para a aderência (tabela 4) e m3/g2 para os empolamentos (tabela 5) [53, 54].

1.4.6. Resistência ao nevoeiro salino

O ensaio de resistência ao nevoeiro salino foi efectuado de acordo com a norma DIN 50 021 SS e DIN 53 167, utilizando a câmara de nevoeiro salino da figura seguinte.



Figura 24: Câmara de nevoeiro salino (Erichsen Testing Equipment).

Com este ensaio é possível testar a resistência de metais revestidos sob fortes condições de corrosão, simulando um ambiente salino. Como por exemplo, o caso de um automóvel com uma exposição prolongada junto ao mar. A infiltração da solução de cloreto de sódio, entre o revestimento e o substrato, ocorre preferencialmente onde o revestimento apresenta poros, locais fragilizados ou outros defeitos. Este facto, resulta numa redução ou perda de aderência, o que pode dar início à corrosão no substrato metálico [13].

Este teste consiste na pulverização contínua, por meio de ar comprimido, de uma solução de cloreto de sódio, com uma concentração de 50 g/L e um pH entre 6,5 e 7,2 sobre as peças a testar, numa câmara de nevoeiro salino a uma temperatura de 35°C [59].

A avaliação tem em conta a presença de empolamentos, de corrosão e de infiltrações da solução de cloreto de sódio, W_b , que é calculada pela seguinte equação:

$$W_b = \frac{b_1 - b_0}{2} \quad (10)$$

Onde, b_1 é o comprimento total, em milímetros, da zona de infiltração (média) e b_0 é o comprimento, em milímetros, do corte original [59, 60]. As especificações do Projecto B são a ausência de empolamentos, de corrosão e uma infiltração até 2,5 mm com nenhum ponto superior a 5 mm.

2. Parte experimental

2.1. Equipamentos

Para a determinação do silício no banho à base de silanos pelo procedimento interno *ME/LAB/Silanos* utilizou-se um aparelho medidor de pH (*Eutech Instruments* com o modelo *Eco Scan pH 5*), uma balança analítica com 4 casas decimais (*Kern* com o modelo *ALJ 220-4M*), um termóstato de alta temperatura (*Hach Lange* com o modelo *HT 200 S*) e um espectrofotómetro (*Hach Lange* com o modelo *DR 2800*).

Para os ensaios laboratoriais efectuados às peças pintadas com os diferentes esquemas de pintura usou-se um medidor de espessuras (*Coating Thickness Gauge Elcometer[®]* com o modelo 355) com uma sonda para alumínio (*Elcometer[®]* com o modelo T35511982), os seus padrões de espessura certificados (*Elcometer[®] Certified Thickness Standards*) e a lupa (*Elcometer[®]*), um molde para determinar a aderência pelo método da quadrícula (*Elcometer[®]* com o modelo 107/5), um banho de aquecimento (*PSelecta[®]* com o modelo *Tetron 200*), uma câmara de nevoeiro salino (*Erichsen Testing Equipment* com o modelo 606/1000L), uma câmara de humidade (*Erichsen Testing Equipment* com o modelo *Hygrometer 519*) e um aparelho de lavagem a alta pressão (*Walter Cleaning System*).

2.2. Reagentes

Para a determinação do silício no banho à base de silanos utilizaram-se os produtos 7 (silanos), 8 (ácido de fluoro-zircónio) e 9 (hidróxido de sódio) (tratamento de conversão à base de silanos do Fornecedor C), uma solução-tampão com pH 4 (*Scharlau*), uma solução-tampão com pH 7 (*Scharlau*) e os reagentes de A a F do *kit LYW 200 Aminosilan Test* (Fornecedor C).

Para os diferentes esquemas de pintura aplicados às peças utilizou-se os produtos químicos do Fornecedor C, usados nos banhos industriais das linhas de pintura a pó e pintura líquida, e as tintas do Fornecedor D. As características associadas a estes encontram-se no Anexo I: Segurança.

2.3. Materiais

O substrato metálico utilizado foi a liga de alumínio extrudido das longarinas e das calhas, que apresenta a composição química presente na seguinte tabela [61].

Tabela 6: Composição química da liga de alumínio extrudido [61].

| Material | Composição em massa (%) | | | | | | | | ρ (Kg/dm ³) |
|-----------------------|-------------------------|------------------|------|------|-----------------|------|------|------|------------------------------|
| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | |
| AlMgSi _{0,5} | 0,30 até 0,6 | 0,10 até 0,30 | 0,10 | 0,10 | 0,35 até 0,6 | 0,05 | 0,15 | 0,10 | 2,70 |

2.4. Procedimento

2.4.1. ME/LAB/Silanos

O procedimento interno *ME/LAB/Silanos* é constituído por duas partes, a digestão e a determinação espectrofotométrica de silício no banho à base de silanos.

➤ Digestão

A digestão das amostras e das soluções padrão foi efectuada de acordo com o procedimento descrito em seguida.

Colocou-se num tubo de ensaio 10,0 mL de amostra homogeneizada diluída, com água do tipo I, de 1:2 e adicionou-se 1,0 mL do reagente A e 4 *colheres* do reagente B e por fim, agitou-se. Em seguida, colocou-se o tubo de ensaio no termóstato HT 200 S durante 15 minutos a 170°C, para efectuar a digestão. Depois, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e agitou-se o tubo de ensaio.

Depois, adicionou-se 1,0 mL do reagente C ao tubo de ensaio arrefecido e agitou-se. Por fim, filtrou-se a amostra digerida usando uma seringa de 10 mL (*Terumo*[®] *Syringe*) com um filtro de 1,2 µm [29].

➤ Determinação espectrofotométrica de silício no banho à base de silanos

Para a determinação do silício procedeu-se à seguinte preparação das amostras e das soluções padrão de acordo com o esquema da figura seguinte.

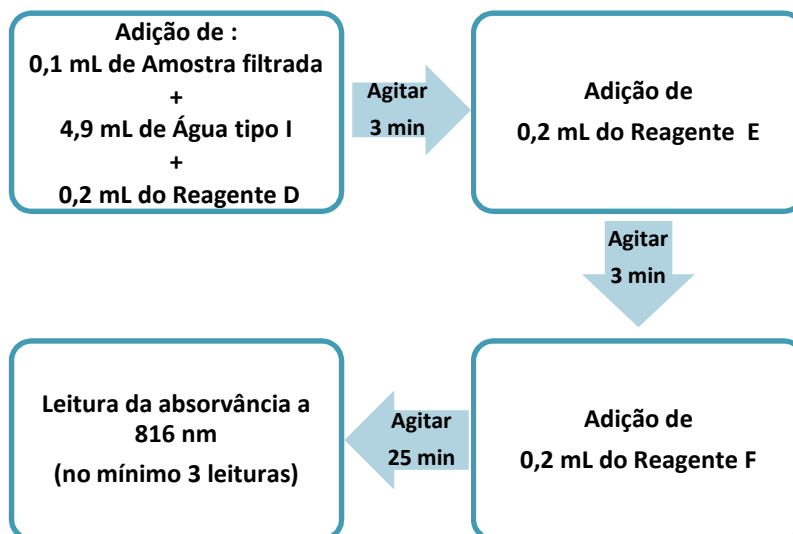


Figura 25: Preparação das amostras e soluções padrão para a determinação espectrofotométrica de silício.

A preparação do branco seguiu o esquema da figura 25 com excepção da primeira parte onde se adicionou 5,0 mL de água do tipo I a 0,2 mL do reagente D [29].

As soluções padrão foram preparadas com os produtos do Fornecedor C utilizados no banho industrial à base de silanos. Para isso, preparou-se uma solução-mãe utilizando os produtos 7 e 8, numa proporção de 1:1, de modo a obter uma concentração de sílica igual a 389 ppm. Para corrigir o seu pH utilizou-se o produto 9 até se obter um pH igual a 4,1. As restantes 8 soluções padrão foram preparadas por diluição da solução-mãe com as seguintes concentrações: 39 ppm, 62 ppm, 86 ppm, 109 ppm, 132 ppm, 156 ppm, 233 ppm e 311 ppm. Nestas soluções procedeu-se igualmente à correcção do seu pH.

Neste trabalho, à amostra do banho à base de silanos do dia 21 de Março de 2011 (9 mL) foi adicionada uma quantidade conhecida da solução padrão com a concentração igual a 86 ppm (1 mL). Esta amostra é designada por fortificada e a análise da amostra foi realizada em dias diferentes, de acordo com os procedimentos anteriores.

2.4.2. Preparação dos esquemas de pintura

A preparação dos esquemas de pintura aplicados às peças do Projecto A e B encontra-se ilustrada na figura seguinte.

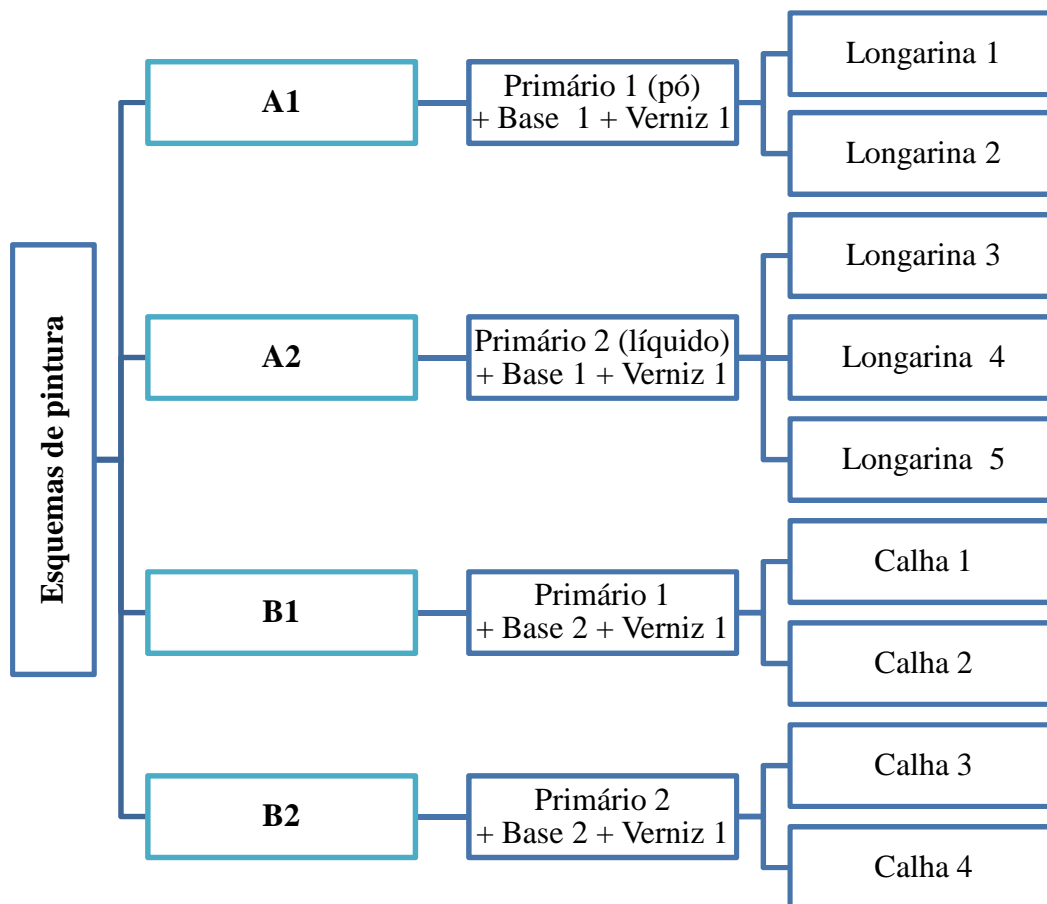
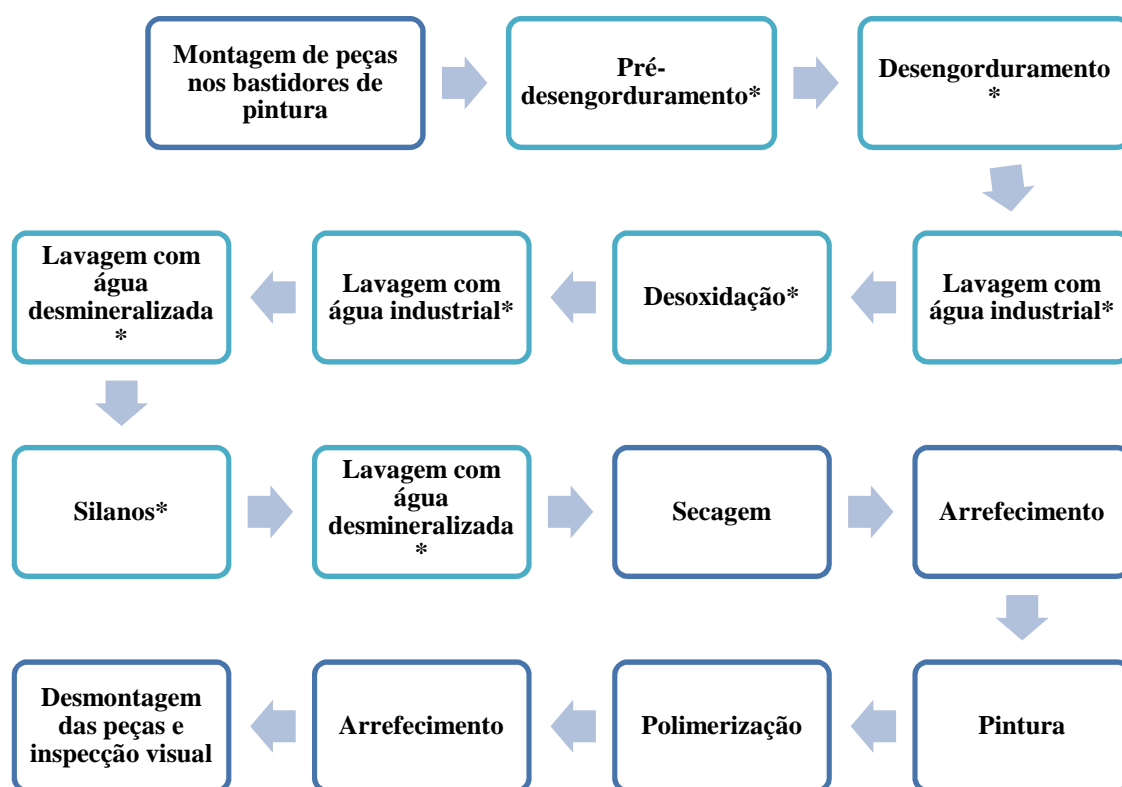


Figura 26: Diagrama representativo dos esquemas de pintura aplicados nos Projectos A e B.

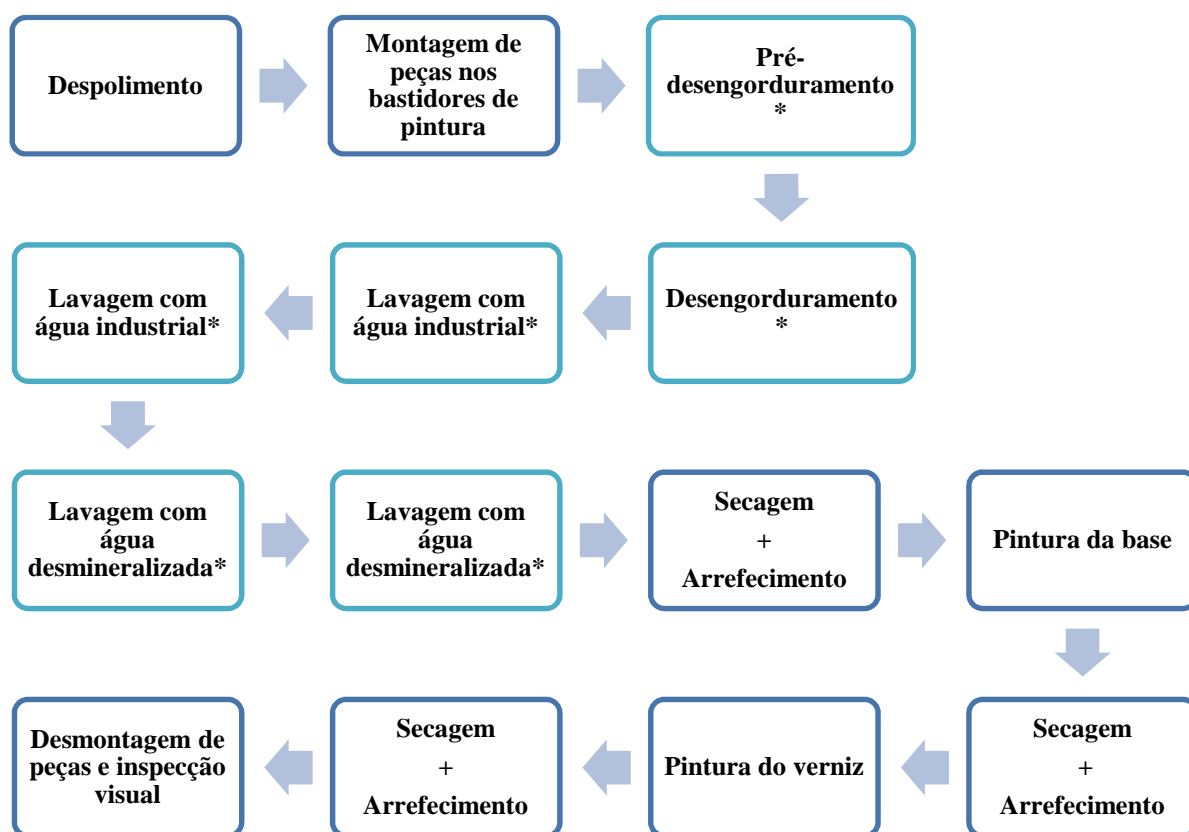
Nas peças do Projecto A e B efectuou-se a pintura do esquema A1 e B1 com o primário 1 segundo o esquema da figura 27.



*Pré-tratamento químico

Figura 27: Esquema da linha de pintura a pó.

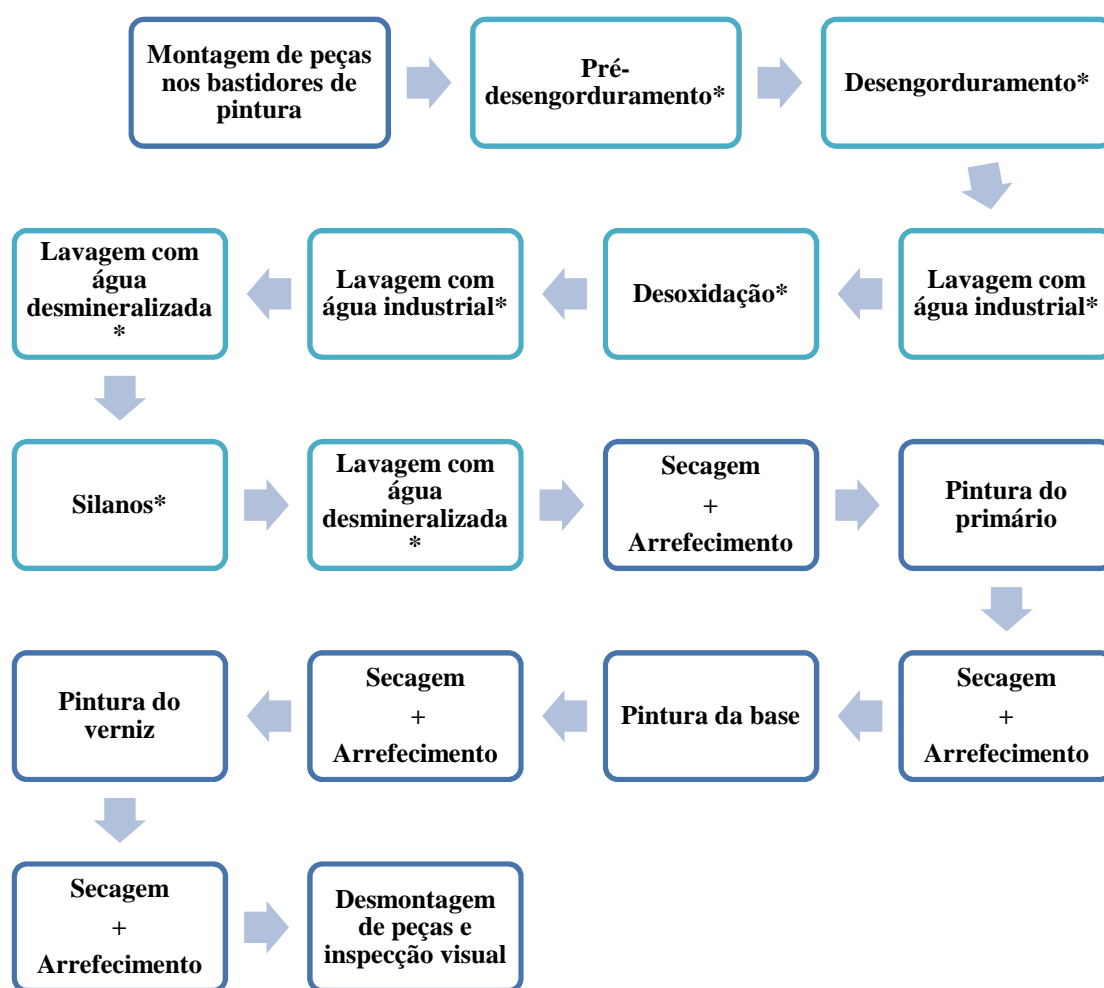
Nas peças anteriores do Projecto A, com o esquema A1, efectuou-se a pintura da base 1 e do verniz 1 na linha de pintura líquida segundo o esquema da figura 28. O mesmo para as peças do Projecto B mas com o esquema B1.



*Pré-tratamento químico

Figura 28: Esquema da linha de pintura líquida para peças provenientes da linha de pintura a pó.

Noutras peças do projecto A e B efectuou-se a pintura do esquema de pintura A2 e B2 na linha de pintura líquida segundo o esquema da figura 29. O esquema de pintura B2 foi aplicado às peças do Projecto B pintadas entre Fevereiro e Julho.



*Pré-tratamento químico

Figura 29: Esquema da linha de pintura líquida.

2.4.3. Avaliação dos esquemas de pintura

De modo a avaliar os resultados dos esquemas de pintura foram realizados ensaios laboratoriais, de acordo com os requisitos do cliente e normalização existente na empresa, às peças pintadas anteriormente.

Os ensaios laboratoriais realizados foram a determinação da espessura, a aderência pelo método da quadrícula, a resistência à água em ebulição, à humidade e condensação constante, ao nevoeiro salino e à água sob alta pressão.

2.4.3.1. Espessura

A determinação da espessura foi efectuada de acordo com a norma EN ISO 2808 e utilizando um medidor de espessuras com sonda para alumínio. Para isso, foi necessário calibrar o aparelho com uma base (placa não ferrosa, *Elcometer*[®]) e um padrão com a espessura de 121,3 μm (*Elcometer*[®]).

Nas longarinas e nas calhas, as medições foram efectuadas ao longo de toda a peça.

2.4.3.2. Aderência pelo método da quadrícula

A aderência pelo método da quadrícula foi realizada de acordo com as normas EN ISO 2409 e ASTM D3359-78, mas primeiro foi necessário determinar a espessura para que se pudesse escolher o espaçamento adequado no molde para a formação da quadrícula.

Com o auxílio de um x-acto e do molde (figura 30) fizeram-se seis cortes paralelos, até atingir o metal, e em seguida mais seis cortes a sobrepor a 90° para formar o padrão da quadrícula composto por 25 quadrados. Depois, passou-se com a fita adesiva (*Scotch*[®] 2525, figura 30) sobre a quadrícula uma vez na horizontal e depois na vertical. A avaliação do resultado foi efectuada com o auxílio da lupa (*Elcometer*[®], figura 30) e de acordo com a tabela 4.



Figura 30: Molde, fita adesiva e lupa usados na determinação da aderência pelo método da quadrícula.

2.4.3.3. Ensaaios de resistência

A seguinte tabela apresenta as condições e as normas seguidas para a realização dos ensaios laboratoriais de resistência.

Tabela 7: Ensaaios de resistência realizados às peças utilizadas neste trabalho.

| Ensaio laboratorial | Condições do ensaio | Metodologia |
|---|--|-------------------------------------|
| <i>Resistência à água em ebulição</i> | Tempo = 2 h Temperatura = 100°C | Procedimento interno do laboratório |
| <i>Resistência à água sob alta pressão</i> | Corte na peça com 60 mm, em forma de cruz, até atingir o metal Pressão da água = (120 ± 3) bar Temperatura da água = (50 ± 5) °C Distância (ponta do aparelho à superfície da peça) = 100 ± 3 mm Ângulo de 90° Tempo = 30 s | Procedimento interno do laboratório |
| <i>Resistência à humidade e condensação constante</i> | Tempo = 336 h Temperatura = 40°C | ISO 6270-2 |
| <i>Resistência ao Nevoeiro Salino</i> | Corte na peça com 100 mm, até atingir o metal Tempo = 500 h Temperatura = 35°C | DIN 50 021 SS DIN 53 167 |

3. Resultados

3.1. Procedimento interno *ME/LAB/Silanos*

De acordo com a Lei de *Lambert-Beer*, a absorvância de uma solução é directamente proporcional à sua concentração, o que se traduz pela equação (11):

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (11)$$

onde, A é a absorvância, ε é a absorvitividade molar em L/mol cm, l é o percurso óptico percorrido, em cm, e c é a concentração em mol/L. Esta lei só pode ser aplicada a soluções muito diluídas, geralmente de concentrações inferiores a 10^{-2} ou 10^{-3} mol/L [62].

Para determinar a concentração de silício foi construída uma curva de calibração como se pode ver na figura 31 e aplicado o factor de conversão referido anteriormente.

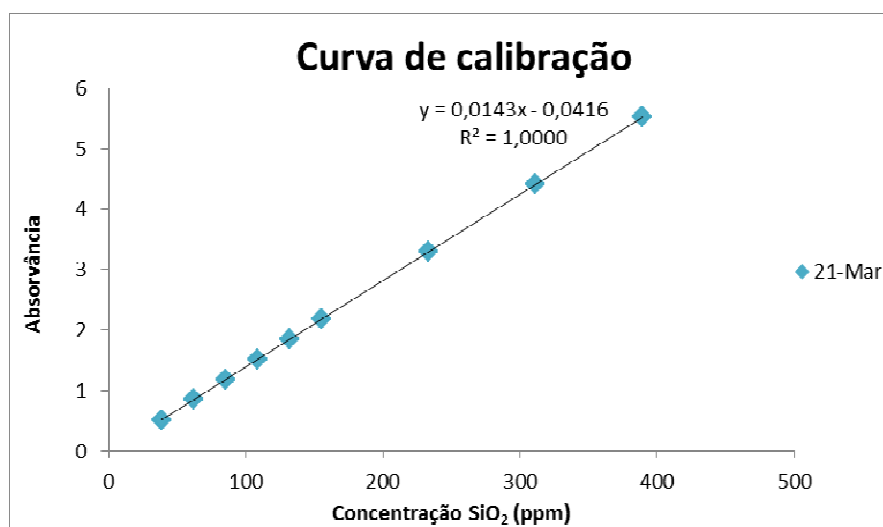


Figura 31: Curva de calibração do dia 21 de Março de 2011.

Antes da determinação da concentração de silício foi necessário verificar alguns parâmetros estatísticos associados à curva de calibração da figura anterior. A aplicação dos testes estatísticos está descrita na Parte I do Anexo II e os resultados obtidos conduziram à utilização desta curva de calibração. A incerteza expandida associada à concentração de silício, foi determinada seguindo a abordagem da

reconciliação (consultar a Parte I e II do Anexo II), para um NC de 95% e sem correcção dos desvios sistemáticos (t igual a zero).

O cálculo das contribuições relativas das fontes de incerteza mostraram que a precisão é a fonte de incerteza que mais contribui para o valor final da incerteza, como se pode ver na figura 32, e por isso para a minimizar calculou-se a incerteza associada à precisão média. Assim, a estimativa das contribuições relativas das fontes de incerteza é apresentada na figura 33.

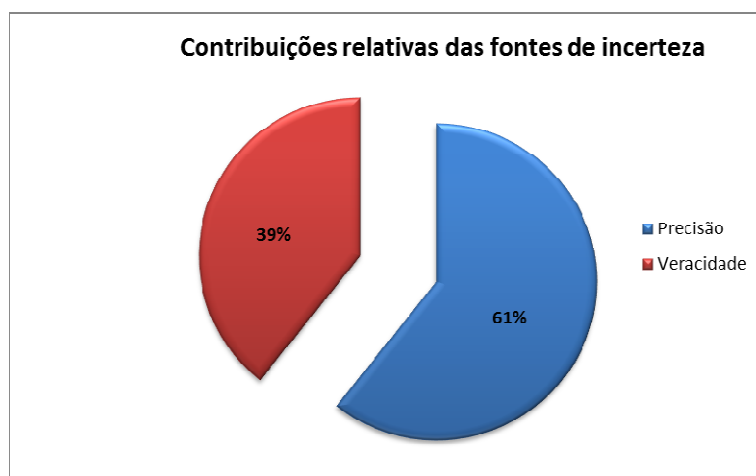


Figura 32: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da concentração de silício.

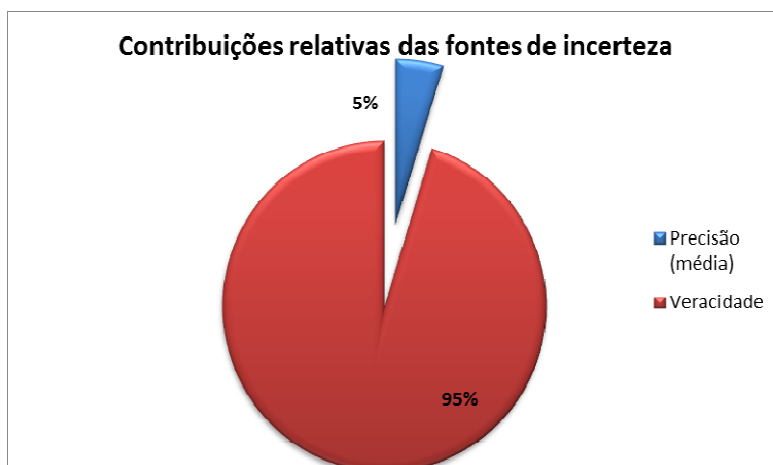


Figura 33: Contribuições relativas da incerteza associada à veracidade e à precisão média na determinação da concentração de silício.

A tabela seguinte apresenta as concentrações de silício para as várias amostras da linha de pintura líquida, entre Fevereiro e Julho, com a respectiva incerteza associada e os resultados dos ensaios de aderência antes e depois do fervente efectuado às peças do Projecto A, que é bastante indicativo de problemas no pré-tratamento químico efectuado antes da pintura. A percentagem de resultados *OK* e *NOK* obtidos nestas peças está ilustrada na figura 34.

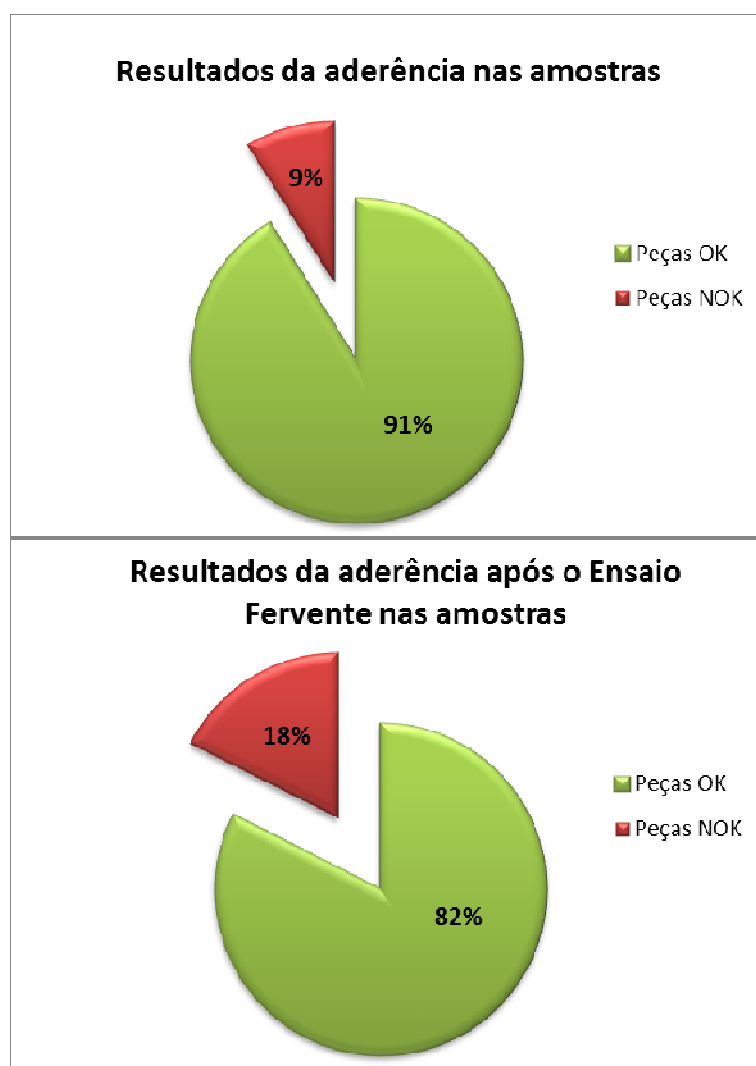


Figura 34: Percentagem de peças *OK* e *NOK* obtidos nos resultados dos ensaios de laboratório das peças da linha de pintura líquida (dados da tabela 8).

Tabela 8: Concentração média de silício no banho à base de silanos da linha de pintura líquida, com as respectivas incertezas associadas, e os resultados dos ensaios de aderência.

| Amostra | $C_{\text{média}} \text{ (Si)}$ (ppm) | U_c (ppm) | Aderência | | Aderência após fervente | |
|---------------|--|----------------|-----------|---------|-------------------------|---------|
| | | | Calha 3 | Calha 4 | Calha 3 | Calha 4 |
| 2 Fev (4ª) | $7,4 \times 10^1$ | 3,3 | Gt1 (M) | — | Gt2 (M) | — |
| 10 Fev (5ª) | $9,5 \times 10^1$ | 4,2 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 16 Fev (4ª) | $8,2 \times 10^1$ | 3,6 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 21 Fev (2ª) | $8,5 \times 10^1$ | 3,8 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 22 Fev (3ª) | $8,6 \times 10^1$ | 3,8 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 10 Mar (5ª) | $1,0 \times 10^2$ | 4,6 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 21 Mar (2ª) | $1,1 \times 10^2$ | 4,9 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 28 Mar (2ª) | $7,3 \times 10^1$ | 3,2 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 30 Mar (4ª) | $8,1 \times 10^1$ | 3,6 | Gt0 | Gt0 | Gt2 (M) | Gt1 (M) |
| 31 Mar (5ª) | $7,4 \times 10^1$ | 3,3 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 4 Abr*(2ª) | $3,1 \times 10^1$ | 1,4 | Gt0 | Gt0 | Gt1 (M) | Gt0 |
| 5 Abr (3ª) | $3,5 \times 10^1$ | 1,5 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 6 Abr (4ª) | $3,9 \times 10^1$ | 1,7 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 7 Abr (5ª) | $4,7 \times 10^1$ | 2,1 | — | — | — | — |
| 13 Abr (4ª) | $5,4 \times 10^1$ | 2,4 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 19 Abr (3ª) | $4,7 \times 10^1$ | 2,1 | Gt0 | Gt1(M) | Gt0 | Gt1(M) |
| 20 Abr (4ª) | $7,9 \times 10^1$ | 3,5 | Gt0 | Gt0 | Gt1(M) | Gt0 |
| 21 Abr (5ª) | $8,0 \times 10^1$ | 4,2 | — | — | — | — |
| 27Abr (4ª) | $9,4 \times 10^1$ | 4,0 | Gt1(M) | Gt2 (M) | Gt1(M) | Gt2 (M) |
| 2 Mai (2ª) | $9,0 \times 10^1$ | 5,2 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 10 Mai (3ª) | $1,2 \times 10^2$ | 2,0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 19 Mai (5ª) | $1,0 \times 10^2$ | 4,6 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 23 Mai (2ª) | $1,1 \times 10^2$ | 4,7 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 26 Mai (5ª) | $1,2 \times 10^2$ | 5,5 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt1(M) |
| 1 Jun (4ª) | $1,5 \times 10^2$ | 6,6 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 14 Jun (3ª) | $9,7 \times 10^1$ | 4,3 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 21 Jun (3ª) | $1,0 \times 10^2$ | 4,6 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 29 Jun (4ª) | $1,2 \times 10^2$ | 5,1 | Gt0 | Gt1(M) | Gt0 | Gt1(M) |
| 7 Jul (5ª) | $1,4 \times 10^2$ | 6,1 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 13 Jul (4ª) | $1,4 \times 10^2$ | 6,2 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |
| 18 Jul (2ª)** | $1,7 \times 10^2$ | 7,5 | Gt0 | Gt0 | Gt0 | Gt0 |

* Nova preparação do banho industrial à base de silanos.

** Semana relativa à paragem de Verão da linha de pintura líquida.

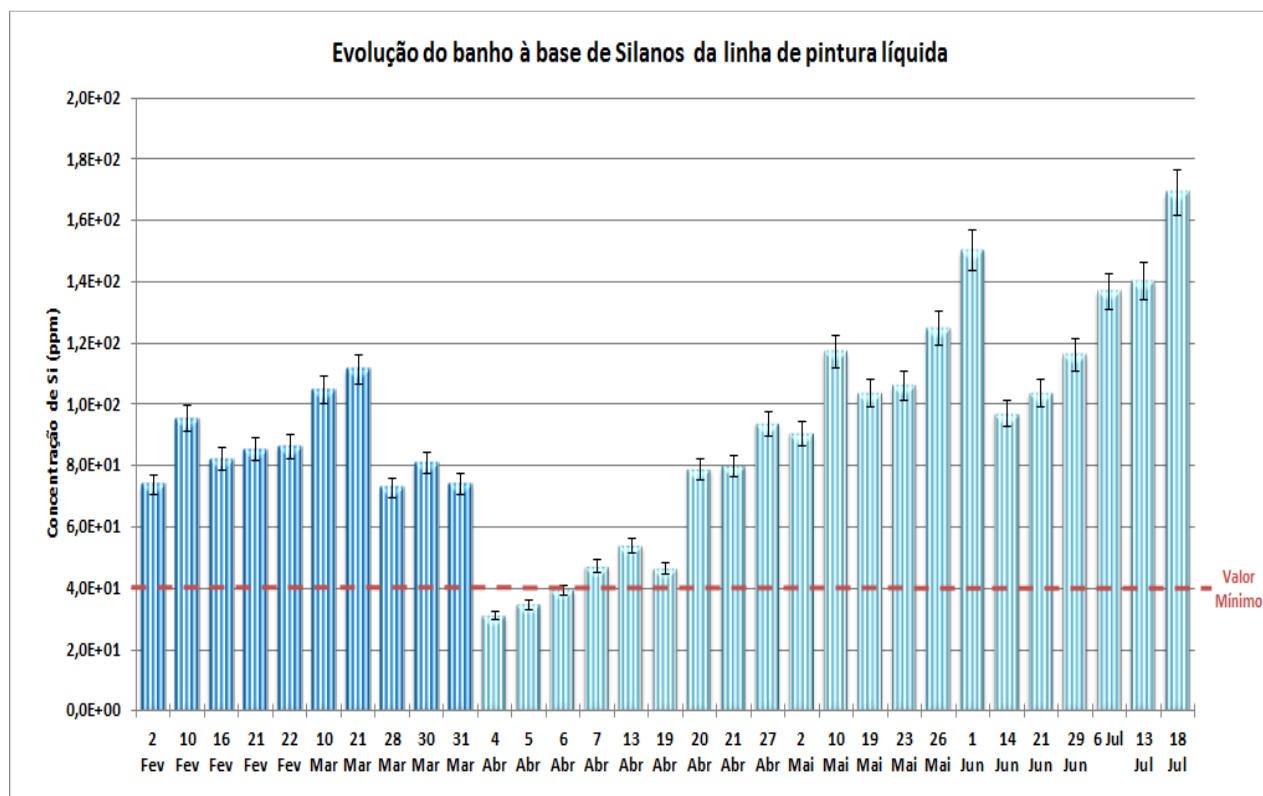


Figura 35: Concentração de silício no banho à base de silanos da linha de pintura líquida, com as respectivas incertezas associadas e valor mínimo.

A figura anterior ilustra a evolução do banho de silanos da linha de pintura líquida entre Fevereiro e Julho. Com base nos resultados obtidos verifica-se que apenas entre os dias 4 a 6 de Abril, com a preparação do banho novo, a concentração de silício esteve abaixo de 40 ppm, o valor mínimo.

Durante o controlo efectuado ao banho de silanos da linha de pintura líquida é adicionado diariamente cerca de 1 L do produto 7, para manter o valor de concentração de silício. Esta situação deve-se ao consumo do banho pela passagem das peças pelo pré-tratamento químico, como também pelo arraste das águas de lavagens do estágio anterior que vão diluindo o banho.

No caso de se verificarem problemas de aderência nos ensaios de laboratório efectuados às peças é tomada uma acção na linha de pintura para que seja adicionada uma maior quantidade de produto 7, de modo a tentar solucionar o problema.

Com base nos resultados obtidos não foi possível estabelecer uma relação entre os valores de concentração de silício e a ocorrência de falta de aderência nas peças. Pois, nos resultados observaram-se casos em que valores de concentração

aproximados dão origem a bons e maus resultados (por exemplo, nos dias 10 de Maio e 29 de Junho).

Na linha de pintura a pó também foi efectuado um acompanhamento da evolução do banho à base de silanos entre Fevereiro e Abril. No entanto, foi um estudo menos intensivo e com menos amostras, o que foi devido aos custos associados ao procedimento interno e há existência de apenas um *kit* para a determinação do silício.

Tabela 9: Concentração média de silício no banho à base de silanos da linha de pintura a pó, com as respectivas incertezas associadas.

| Amostra | $C_{\text{média}}(\text{Si})$ (ppm) | $U_c(\text{ppm})$ |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 2 Fev (4 ^a) | $7,3 \times 10^1$ | 3,2 |
| 10 Fev (5 ^a) | $1,2 \times 10^2$ | 5,1 |
| 16 Fev (4 ^a) | $1,1 \times 10^2$ | 5,0 |
| 22 Fev (3 ^a) | $8,9 \times 10^1$ | 3,9 |
| 2 Mar (4 ^a) | $1,0 \times 10^2$ | 4,4 |
| 13Abr (4 ^a) | $8,6 \times 10^1$ | 3,8 |

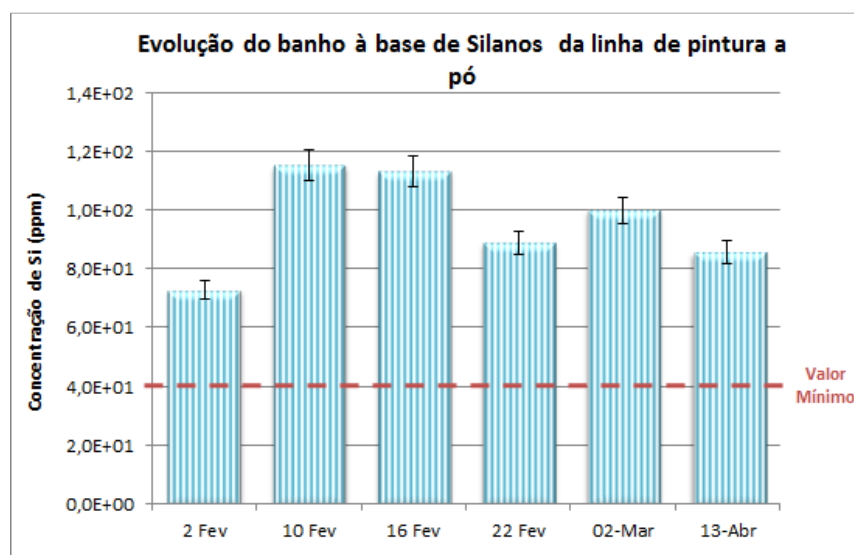


Figura 36: Concentração de silício no banho à base de silanos da linha de pintura a pó, com as respectivas incertezas associadas e valor mínimo.

Com base na tabela 9 e na figura 36, verifica-se que a concentração de silício estava acima de 40 ppm, cumprindo o valor mínimo que o banho deve apresentar.

No dia 13 de Abril, foi efectuada a pintura das calhas com o primário 1 e em seguida, foram pintadas com o restante esquema de pintura líquida, seguindo o esquema B1. Estas peças foram submetidas aos ensaios de aderência, antes e após o ensaio fervente, e os resultados são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 10: Resultados obtidos nos ensaios de aderência, antes e após o ensaio fervente, efectuados às calhas com primário 1.

| Ensaio | | Normas | Especificação | Resultados | |
|------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | Calha 1 | Calha 2 |
| <i>Espessura</i> | | EN ISO 2808 | — | $(189,8 \pm 5,2) \mu\text{m}$ | $(177,1 \pm 4,9) \mu\text{m}$ |
| <i>Aderência</i> | | EN ISO 2409 ASTM D3359-78 | $\leq \text{Gt } 1$ | Gt0 | Gt0 |
| <i>Fervente</i> | <i>Aderência</i> | Ensaio interno | $\leq \text{Gt } 2$ | Gt0 | Gt0 |
| | <i>Empolamentos</i> | | Ausência | Ausentes | Ausentes |

As calhas pintadas com primário 1 cumprem os requisitos dos ensaios de aderência. Por este motivo, os problemas apresentados pelas calhas com primário 2 poderão estar relacionados com o tipo de primário aplicado e não com o pré-tratamento químico.

3.2. Esquemas de pintura

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais efectuados às longarinas com primário 1 e 2 são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 11: Resultados obtidos nos ensaios laboratoriais efectuados às longarinas com primário 1 e 2.

| Ensaio | | Especificação | Resultado | | | | |
|------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | Long 1 (P1) [*] | Long 2 (P1) [*] | Long 3 (P2) | Long 4 (P2) | Long 5 (P2) ^{**} |
| <i>Espessura</i> | | 75-145 μm | (137,3 \pm 3,8) μm | (136,3 \pm 3,8) μm | (70,9 \pm 1,7) μm | (68,9 \pm 1,7) μm | (76,5 \pm 1,8) μm |
| <i>Aderência</i> | | \leq Gt 1 | Gt 0 | Gt 0 | Gt 1 (M) | Gt 1 (M) | Gt 0 |
| <i>Fervente</i> | <i>Aderência</i> | \leq Gt 2 | Gt 0 | Gt 0 | Gt 2 (P2) | Gt 2 (P2) | Gt 0 |
| | <i>Empolamentos</i> | Ausência | m0/g0 | m0/g0 | m0/g0 | m0/g0 | m0/g0 |
| <i>JetTest</i> | | Destacamento máximo 10% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% |
| <i>HCC</i> | <i>Aderência</i> | \leq Gt 1 | Gt 0 | Gt 0 | Gt 2 (P2) | Gt 2 (P2) | Gt 1 (P2) |
| | <i>JetTest</i> | Destacamento máximo 20% | 0% | 0% | 5% (P2) | 0% | 10% (P2) |
| | <i>Aspecto visual</i> | Empolamentos \leq m3/g2 | Sem alterações | | | | |
| <i>NS</i> | | Sem especificação | Sem alterações | | | | |

•A longarina 1 e 2 foram pintadas a 2 de Março.

••As longarinas 3 e 4 foram pintadas a 30 de Março e a longarina 5 foi pintada a 7 de Abril.

Com base nos resultados da tabela anterior verifica-se que as longarinas com primário 1 cumprem todos os requisitos definidos pelo cliente, enquanto o mesmo não se verifica para as que têm primário 2, principalmente as longarinas 3 e 4. No caso da longarina 5, os requisitos são cumpridos mas continuam a verificar-se problemas de aderência.

Os valores obtidos na determinação da espessura das longarinas 3 e 4 com o primário 2 não cumprem o requisito estabelecido inicialmente para o primário 1, pois situam-se abaixo do limite inferior. Este facto era esperado uma vez que a espessura final depende do tipo de esquema de pintura aplicado. Por isso, o cliente teria de estabelecer um novo requisito apropriado para a espessura do esquema de pintura líquida. No entanto, a longarina 5 já pode ser considerada conforme apesar de ter o valor próximo do limite inferior da espessura.

Na tabela 11, a incerteza expandida associada à espessura média obtida para as longarinas, foi determinada seguindo a abordagem da reconciliação (consultar a Parte I e II do Anexo II), para um NC de 95% e sem correcção dos desvios sistemáticos (t igual a $6,1 \times 10^{-1}$). Na estimativa das contribuições relativas das fontes de incerteza, a precisão é a fonte de incerteza que mais contribui para o valor final da incerteza. Por isso, para a minimizar calculou-se a incerteza associada à precisão média e assim, os valores obtidos para as contribuições relativas estão apresentados nas figuras seguintes.

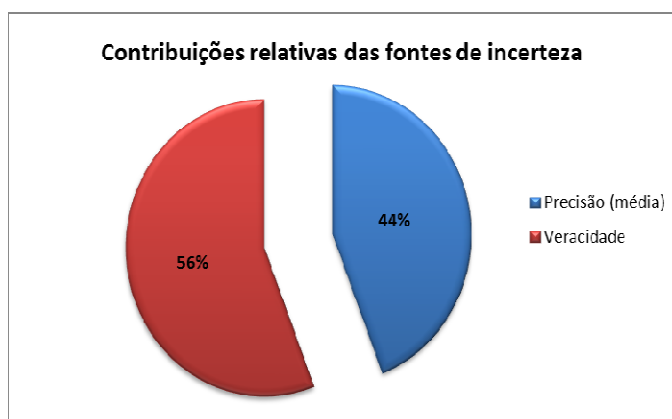


Figura 37: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da espessura média do esquema de pintura com primário 1.

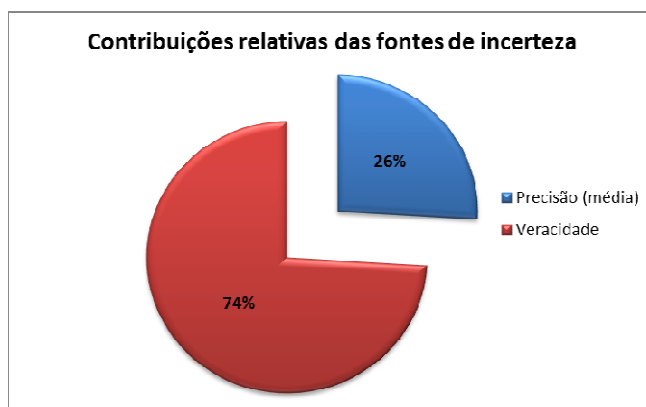


Figura 38: Contribuições relativas das fontes de incerteza associadas à determinação da espessura média do esquema de pintura com primário 2.

Através da tabela 12 e da figura 39 pode-se comparar a espessura média com incerteza expandida associada com um limite de referência máximo e mínimo, definido pelos requisitos do cliente.

Tabela 12: Espessuras médias das longarinas, com as respectivas incertezas associadas, para os esquemas com primário 1 e 2.

| Longarinas | Espessura média (μm) | $U_{\text{espessura}}(\mu\text{m})$ |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Long 1</i> | $1,4 \times 10^2$ | 3,8 |
| <i>Long 2</i> | $1,4 \times 10^2$ | 3,8 |
| <i>Long 3</i> | $7,1 \times 10^1$ | 1,7 |
| <i>Long 4</i> | $6,9 \times 10^1$ | 1,7 |
| <i>Long 5</i> | $7,6 \times 10^1$ | 1,8 |

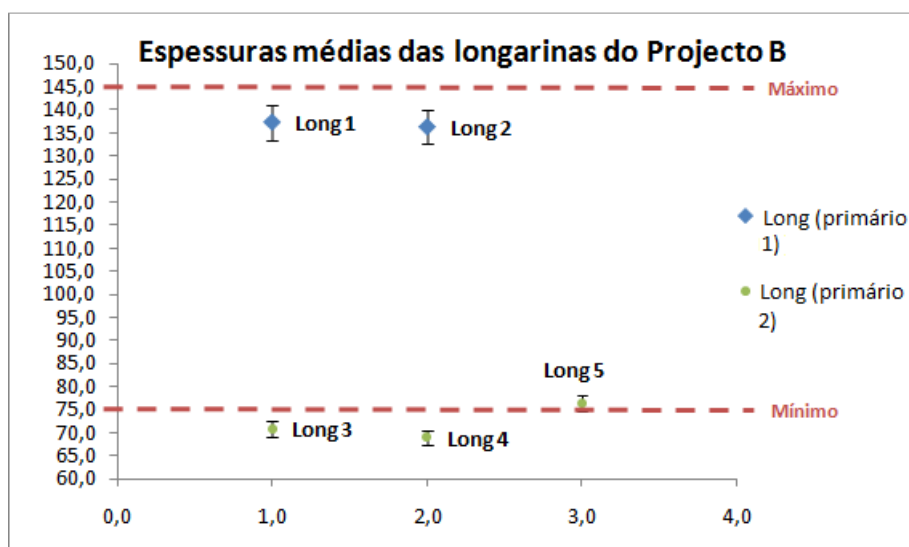


Figura 39: Espessuras médias das longarinas, com primário 1 e 2, com as respectivas incertezas associadas e valores limites de aceitação.

Nos ensaios de aderência pelo método da quadrícula, os resultados das longarinas 3 e 4 (primário 2) mostram que existem problemas de aderência entre o metal e o primário 2 (Gt 1), que se tornam mais acentuados depois do ensaio fervente evidenciando problemas de aderência entre o primário 2 e a base 1 (Gt 2). Estes problemas de aderência verificam-se novamente nos ensaios após a exposição à humidade e condensação constante.

No entanto, na longarina 5 (com primário 2) apenas se verificam problemas de aderência após a exposição à humidade e condensação constante, que tem um destacamento inferior ao das outras e situa-se dentro do limite estabelecido pelo cliente.

Os resultados das longarinas 3 e 5 com primário 2 para o ensaio *Jet Test* após humidade mostraram problemas de aderência entre o primário e a base.

Nos ensaios de resistência à humidade e condensação constante e ao nevoeiro salino verificou-se que todas as longarinas, com ambos os primários, não sofreram alterações visuais e por isso, os requisitos dos clientes foram cumpridos.

4. Estudo económico

O custo total associado a este trabalho foi de cerca de 2577 euros e está ilustrado nas seguintes tabelas.

Tabela 13: Custo associado às tintas utilizadas nos esquemas de pintura deste trabalho.

| Esquema de pintura | Tinta | Preço por Kg/€ | Preço total do esquema de pintura/€ |
|--------------------|-------------------|----------------|-------------------------------------|
| A1 | <i>Primário1</i> | 3,3 | 17,6 |
| | <i>Base 1</i> | 9,0 | |
| | <i>Verniz 1</i> | 5,3 | |
| A2 | <i>Primário 2</i> | 3,5 | 17,8 |
| | <i>Base 1</i> | 9,0 | |
| | <i>Verniz 1</i> | 5,3 | |
| B1 | <i>Primário1</i> | 3,3 | 20,0 |
| | <i>Base 2</i> | 11,4 | |
| | <i>Verniz 1</i> | 5,3 | |
| B2 | <i>Primário 2</i> | 3,5 | 20,2 |
| | <i>Base 2</i> | 11,4 | |
| | <i>Verniz 1</i> | 5,3 | |

Tabela 14: Reagentes utilizados na determinação do silício pelo procedimento *ME/LAB/Silanos*.

| Reagentes | Quantidade | Preço/€ | Preço total/€ |
|------------------------------------|------------|---------|---------------|
| Produto 7 | 1 Kg | 1,1 | 2501 |
| Produto 8 | 1 Kg | 0,2 | |
| Produto 9 | 1 Kg | 0,1 | |
| <i>Kit LYW 200 Aminosilan Test</i> | 1 unidade | 2500 | |

Neste estudo é de salientar os elevados custos associados ao procedimento interno *ME/LAB/Silanos* devido ao *kit LYW 200 Aminosilan Test*. Num trabalho futuro é de recomendar a realização de testes alternativos para a determinação de silício no banho à base de silanos, que não estejam exclusivamente dependentes do Fornecedor C.

5. Conclusão

Com este trabalho foi possível efectuar a implementação do procedimento interno *ME/LAB/Silanos* no Laboratório da *Caetano Coatings*.

A maioria das amostras do banho à base de silanos cumpre o requisito e situam-se acima do valor mínimo definido, com excepção de três dias em Abril a seguir à preparação do banho novo da linha de pintura líquida.

Não foi possível estabelecer uma relação entre os valores de concentração de silício e a ocorrência de falta de aderência nas peças, pois os resultados não foram conclusivos. Por este motivo, não se definiu uma gama de trabalho óptima para a concentração de silício, mas pode afirmar-se que se observaram bons resultados nas peças quando a concentração está entre 82 ppm e 110 ppm. No entanto, seria necessário continuar este estudo durante mais alguns meses para verificar se os resultados são dependentes, por exemplo das estações do ano e das condições reais de temperatura, humidade e pressão existentes nas linhas de pintura da *Caetano Coatings*.

Com base na evolução do banho da linha de pintura líquida e nos resultados obtidos nos ensaios de aderência concluiu-se que a duração do banho pode ser superior a três meses (recomendado pelo fornecedor como o período de tempo para a eficácia do funcionamento do banho). Como resultado é possível prever a redução de custos e a protecção ambiental.

Com o objectivo de verificar se os problemas de aderência são devidos ao pré-tratamento químico ou ao primário aplicado efectuou-se um teste nas peças do Projecto A utilizando o primário 1. Os resultados obtidos nos ensaios de aderência cumprem os requisitos do cliente (tabela 11) e por isso, os problemas poderão estar relacionados com o primário 2 aplicado e não com o pré-tratamento químico.

Relativamente aos testes de pintura, as longarinas com o primário 1 cumprem todos os requisitos definidos pelo cliente. As longarinas com o primário 2 não cumprem os requisitos de espessura, uma vez que estes estavam definidos para o primário 1 e apresentam resultados inferiores nos ensaios laboratoriais de aderência a nível do primário.

No caso da longarina 5 (tabela 11), com primário 2, os requisitos são cumpridos e é possível sugerir a substituição do primário 1 pelo primário 2 no esquema de pintura do Projecto B. Com esta alteração, é possível que a pintura das peças seja efectuada apenas numa das linhas de pintura, dando origem a um processo mais rápido, onde deixa de ser necessária a etapa da operação mecânica de preparação da superfície da peça (despolimento), a rejeição de peças diminui, os defeitos associados à pintura a pó são eliminados e torna-se mais económico tanto para o cliente como para a empresa.

A *Caetano Coatings* beneficia com este trabalho pela implementação do procedimento interno *ME/LAB/Silanos* no Laboratório e por estar apta a propor a alteração do primário utilizado no esquema de pintura do Projecto B.

Num trabalho futuro, seria importante dar seguimento ao estudo efectuado sobre a relação entre a concentração de silício no banho à base de silanos e a falta de aderência nas peças do Projecto A.

Com o objectivo de identificar os mecanismos que promovem a protecção à corrosão através da interacção entre o substrato, o silano e a resina seria vantajoso prosseguir os estudos no sentido de:

- ✓ Efectuar uma caracterização completa (química, morfológica, estrutural e metrológica) da superfície do substrato (neste caso, o alumínio) antes e após o processo de pintura.

Em relação aos testes de pintura efectuados seria necessário efectuar um estudo a nível das condições de preparação, aplicação e cura do primário 2, devido aos problemas a nível de aderência verificados nos Projectos A e B.

Bibliografia

- [1] Site da empresa *Caetano Coatings*
(http://www.caetanocoatings.pt/flash_content/index.html, acedido a 26 de Novembro de 2011).
- [2] Schmeitzer, P. A. – *Paint and Coatings – Applications and Corrosion Resistance*, CRC Press, Estados Unidos da América, 2006.
- [3] *Corrosion – Understanding The Basics*. ASM International, Estados Unidos da América, 2000.
- [4] Pletcher, D. e Walsh, F. – *Industrial electrochemistry*, 2ª edição, Chapman and Hall, Londres, 1990.
- [5] Cecchetto, L., Denoyelle, A., Delabouglise, D. e Petit, J. – *A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment*, *Applied Surface Science*, **254**, 1736–1743 (2008).
- [6] Nunes, S., Alves, P. e Pereira, I. – *Pré-tratamento à base de silanos para substratos em aço inoxidável a utilizar na indústria automóvel*, *Corros. Prot. Mater.*, **27**, 2 (2008).
- [7] Almeida, M. E. M. – *Guia sob Protecção Anticorrosiva na Indústria Automóvel*, PROTAP/INETI, Lisboa, 2000.
- [8] Almeida, M. E. M. e Ferreira, M. G. S. – *Corrosão Atmosférica – Mapas de Portugal*, INETI, Lisboa, 1997.
- [9] Rosa, J. P. S. – *Optimização de parâmetros de uma linha de pintura líquida auto*, Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.
- [10] Lambourne, R. e Strivens, T. A. – *Paint and Surface Coatings Theory and Practice*, 2ª edição, Woodhead Publishing Ltd, 1999.
- [11] Fettis, G. – *Automotive Paints and Coatings*, VCH, 1995.
- [12] Streitberger, H-J e Dössel, K-F – *Automotive Paints and Coatings*, 2ª edição, WILEY-VCH, 2008.
- [13] Nunes, S. R. A. – *Optimização dos parâmetros de uma linha de lacagem auto*, Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química

Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2004.

- [14] Reis, F. M. – *Investigação do tratamento com moléculas auto-organizáveis para substituição da cromatização da liga AA5052H32 no preparo da superfície prévio a pintura*, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.
- [15] Talbert, R. – *Paint Technology Handbook*, CRC, 2008.
- [16] Van Ooij, J. W., Zhu, D., Palanivel, V., Lamar, A. E Stacy, M. – *Overview: The potencial of silanes for chromate replacement in metal finishing industries*, Silicon Chemistry 3, 2006.
- [17] Fedel, M. – *Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings*, Universidade de Trento, Itália, 2010.
- [18] Zheng, S. e Li, J. – *Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals*, J Sol-Gel SciTechnol, **54**, 174–187 (2010).
- [19] Suryanarayanan, K. – *Integral epoxy resin-silane primer system for hot-dip galvanized steel*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Cincinnati, 2005.
- [20] Costa, M. V. – *Revestimentos de conversão: fosfatização, cromatização, anodização*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009 (http://www.ufrgs.br/lapec/cariboost_files/fosfatizacao_20cromatizacao_20_20anodizacao_20e_20silanos.pdf, acedido a 20 de Dezembro de 2010).
- [21] Apresentação cedida pelo Fornecedor C, *Nova tecnologia de pré-tratamento ecologicamente correcta*
- [22] Apresentação cedida pelo Fornecedor C (*Processos tratamento*).
- [23] Scott, A., Gray-Munro, J. e Shepherd – *Influence of coating bath chemistry on the deposition of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane films deposited on magnesium alloy*, Journal of Colloid and Interface Science, 2010.
- [24] Fedel, M.; Olivier, M.; Poelman, M.; Deflorian, F.; Rossi, S. e Druart, M.-E.– *Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel*, Progress in Organic Coatings, **66**, 118–128 (2009).
- [25] Sardinha, P. L. R. – *Implementação de pré-tratamento químico isento de crómio em componentes automóvel para pintura a pó*, Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica, Departamento

de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2006.

- [26] Trabelsi, W.; Triki, E; Dhouibi, L.; Ferreira, M.; Zheludkevich, M. e Montemor, M. – *The use of pre-treatment based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates*, *Surface & Coatings Technology*, **200**, 4240–4250 (2006).
- [27] Collazo, A.; Covelo, A. e Pérez, C. – *Structural transformation of silane-based zirconium-modified sol-gel coatings*, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 1201–1204 (2010).
- [28] Oliveira, M. – *Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas electroquímicas*, Tese de doutoramento, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- [29] Boletim de informação do *kit LYW 200 Aminosilan Test* do Fornecedor C.
- [30] Nollet, L. – *Handbook of water analysis*, 2ª edição, CRC Press, Nova Iorque, 2007.
- [31] *Hach-Lange* – DR 2800 Espectrofotómetro: Procedimentos, 1ª edição, Alemanha, 2006 (http://www.hach-lange.pt/countrysites/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14781310/type/pdf/lkz/PT/spkz/pt/TOKEN/guQd6i9tu6ZI AjjUFRuRRZUctUc/M/cfpOtw/iDOC022_79_00725_AUG06.pdf, acedido a 1 de Agosto de 2011).
- [32] Filho, N. – *Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)*, Tese de doutoramento, Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- [33] Rimmelin-Maury, P., Moutin, T. e Quéguiner, B. – *A new method for nanomolecular determination of silicic acid in seawater*, *Analytica Chimica Acta*, **587**, 281–286 (2007).
- [34] *Curso de tintas líquidas*, Informações técnicas DT-12, Tintas Weg (http://www.adjutojunior.com.br/maquinas_eletricas/DT_12_tintas_liquidas.pdf, acedido a 26 de Novembro de 2011).
- [35] Norma NP EN ISO 971-1 – *Tintas e vernizes: termos e definições para produtos de pintura. Parte 1: Termos gerais*, 1997.
- [36] Weldon, D. G. – *Failure Analysis of Paints and Coatings, Revised Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., Estados Unidos da América, 2009.

- [37] Müller, B. e Poth, U. – *Coatings formulation: an international textbook*, Vincentz Network GmbH & Co KG, Alemanha, 2006.
- [38] Sørensen, P.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. e Weinell, C. – *Anticorrosive coatings: a review*, J. Coat. Technol. Res., **6** (2) 135–176 (2009).
- [39] Stoye, D. e Freitag, W. – *Paints Coatings and Solvents*, 2ª edição, WILEY-VCH, Alemanha, 1998.
- [40] Delmas, F., Gonçalves, L. e Diniz, C. – *PNAPRI - Guia Técnico Sectorial dos Tratamentos de Superfície*, INETI, Lisboa, 2000.
- [41] *Curso de tintas líquidas*, Informações técnicas DT-12, Tintas Weg (http://www.adjutojunior.com.br/maquinas_eletricas/DT_12_tintas_liquidas.pdf, acedido a 26 de Novembro de 2011).
- [42] Silva, S. D. – *Informações técnicas: Pintura industrial em pó*, Tintas WEG, Janeiro, 2009 (<http://catalogo.weg.com.br/files/wegnet/WEG-pintura-industrial-em-po-manual-portugues-br.pdf>, acedido a 26 de Novembro de 2011).
- [43] Silva, S. D. – *Informações técnicas sobre tintas líquidas – Pintura industrial e manutenção anticorrosiva*, Tintas WEG, Janeiro, 2009. (<http://catalogo.weg.com.br/files/wegnet/WEG-pintura-industrial-com-tintas-liquidas-manual-portugues-br.pdf>, acedido a 26 de Novembro de 2011).
- [44] Yamanaka, H. T.; Barbosa, F. S.; Bettiol, N. L. S.; Tamdjian, R. M. M.; Fazenda, J.; Bonfim, G.; Furlaneti, F.; Silva, L. E. P. ; Martins, J.; Sicolin, A. e Beger, R. – *Tintas e vernizes*, Guia Técnico Ambiental – Série P+L, São Paulo, 2006.
- [45] Porta, E. – *Cursillo de pintado de plástico*, Akzo Nobel Coatings S.A., Barcelona.
- [46] *Complete Guide to Powder Coatings*, Akzo Nobel, 1999.
- [47] Jornal Oficial da União Europeia – *Directiva 2004/42/CE*, L 143/87, 2004.
- [48] Conner, D. C., Atkar, P. N., Rizzi, A. A. e Choset, H. – *Experimental Verification of Deposition Models for Automotive Painting with Electrostatic Rotating Bell Atomizers*, Estados Unidos da América.
- [49] Pereira, F. J. C. V. – *Optimização dos parâmetros de uma linha de lacagem*, Relatório de Estágio Profissionalizante da Licenciatura em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2003.

- [50] Diário da República – I Série – A – Ministério do Ambiente, Decreto-Lei nº 242/2001 de 31 de Agosto. **202**, 5594-5611, Imprensa Nacional – Casa da Moeda, Lisboa, Portugal, 2001.
- [51] Norma EN ISO 2808 – *Paint and Varnishes: Determination of film thickness*, 1991.
- [52] *Comportamento do alumínio anodizado à corrosão atmosférica, Influência do tipo de colmatagem*, Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 2004 (http://www.apal.pt/pdf/ET_02.pdf, acessado a 28 de Julho de 2011).
- [53] Norma EN ISO 2409 – *Paints and varnishes- Cross-cut test*, 2007.
- [54] ASTM D3359-78 – *Standard Method for measuring adhesion by tape test*.
- [55] *Specification for a quality label for paint, lacquer and powder coatings on aluminium for architectural applications*, 11ª edição, Qualicoat, 2006.
- [56] Norma NP EN ISO 4618-2: *Tintas e vernizes: termos e definições para produtos de pintura, Parte 2: Termos específicos relativos às características e às propriedades dos produtos de pintura*, 2001.
- [57] STD 1029, 5471 – *Adhesion, water spraying under high-pressure*, 2006.
- [58] Norma ISO 6270-2 – *Paints and varnishes – Determination of resistance humidity, Part 2: Procedure for exposing test specimens in condensation-water atmospheres*, 2005.
- [59] Norma DIN 50 021 – *Salt spray testing*, 1988.
- [60] Norma DIN 53 167 – *Paints, varnishes and similar coating material: Salt spray test on coatings*, 1972.
- [61] DIN 1725 – *Aluminiumlegierungen Gublegerungen*, 1986.
- [62] Gonçalves, M. L. – *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções: Análise Quantitativa*, 4ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.
- [63] Acetatos das aulas *Basic Statistics* e *Statistical Basis of Calibration* da Measurement Science in Chemistry Summer School, Estónia, 2010.
- [64] OGC007 – *Guia para a quantificação de incertezas em ensaios químicos*, Instituto Português da Acreditação, Caparica, 2007.

- [65] Acetatos das aulas da disciplina de *Qualidade em Análise Química*, do Mestrado em Química Tecnológica e Qualidade, do ano lectivo 2009/2010.
- [66] Miller, J. N. e Miller, J. C. – *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5ª ed., Pearson Education Limited, 2005.
- [67] Acetatos das aulas da disciplina de *Metrologia Química*, do Mestrado em Química Tecnológica e Qualidade, do ano lectivo 2009/2010.
- [68] Harris, D.C. – *Quantitative Chemical Analysis*, 6ª ed. W.H. Freeman and Company, New York, 2003.

Anexo I: Segurança

Tabela 15: Informação de segurança associada aos produtos químicos utilizados nos banhos da linha de pintura a pó e líquida.

| Produto | Composição | Linha/Estágio | Símbolos de perigo | Frases | |
|---------|--|--|--------------------|--|---|
| | | | | Risco | Segurança |
| 1 | Hidróxido de potássio; Trisfosfato de pentassódio | <i>Pintura a pó</i> Pré- -desengorduramento | | R35 | S26; S27; S36/37/39; S45 |
| 2 | Alquilalcoxilato; Octanoato de sódio | <i>Pintura a pó e líquida</i> Pré- -desengorduramento; Desengorduramento | | R22; R38; R41; R36/38 | S26; S37/39; S60 |
| 3 | Hidróxido de potássio; Silicato de potássio; Trifosfato pentassódico | <i>Pintura a pó</i> Desengorduramento | | R22; R35; R36/38 | S26; S36/37/39; S45; S60 |
| 4 | Ácido tetrafluorobórico | <i>Pintura líquida</i> Pré- -desengorduramento; Desengorduramento; Desoxidação | | R36/38 | S24; S26; S37 |
| 5 | Ácido sulfúrico; Ácidotetrafluorobórico | <i>Pintura a pó</i> Desoxidação | | R35 | S26; S27; S36/37/39; S45 |
| 6 | Ácido fluorídrico | <i>Pintura a pó</i> Desoxidação <i>Pintura a pó e líquida</i> Silanos | | R26/27/28; R35 | S23; S26; S27; S28; S36/37/39; S45 |
| 7 | Organosilanos; Metanol | <i>Pintura a pó e líquida</i> Silanos | | R36/38; R43; R11; R23/24/25; R39/23/24/25 | S24; S37; S60 |
| 8 | Ácido hexafluorozircónio; Dinitrato de manganês | <i>Pintura a pó e líquida</i> Silanos | | R22; R34; R8 | — |
| 9 | Hidróxido de sódio | <i>Pintura a pó e líquida</i> Silanos | | R35 | S26; S36/37/39; S45; S60 |
| 10 | Ácido Nítrico | <i>Pintura a pó e líquida</i> Silanos | | R8; R35 | — |
| 11 | Bifluoreto de sódio | <i>Pintura a pó</i> Silanos | | R25; R34 | S26; S35; S36/37/39; S45 |
| 12 | Fluoreto de amónio Hidrogenodifluoreto de amónio | <i>Pintura líquida</i> Silanos | | R20/21; R25; R34 | S26; S35; S36/37/39; S45 |

Tabela 16: Informação de segurança associada às tintas utilizadas nos esquemas de pintura aplicados às peças do Projecto A e B.

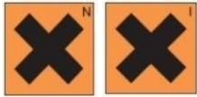



| Tinta | Cor | Tipo de resina | Símbolos de perigo | Frases | |
|-------------------|-----------|--|--|---|-----------------------|
| | | | | Risco | Segurança |
| <i>Primário 1</i> | Cinzentos | Epóxi-poliéster | — | — | S20/S21; S22; S38 |
| <i>Primário 2</i> | Branco | Poliuretano (sistema de 2 componentes) |  | R10; R20/21; R36/38; R43; R52/53 | S23; S36/37; S51 |
| <i>Base 1</i> | Cinzentos | Poliuretano (sistema de 2 componentes) |  | R11; R20/21; R36; R66 | S23; S36/37; S51 |
| <i>Base 2</i> | Preto | Poliéster e melanina |  | R10; R20/21; R52/53; R66 | S23; S36/37; S51 |
| <i>Verniz 1</i> | Incolor | Acrílica |  | R10; R43; R66; R67; R52/53 | S23; S24; S37; S51 |

Tabela 17: Informação de segurança associada aos reagentes do kit LYW 200 Aminosilan Test utilizado na determinação do silício no banho à base de silanos.¹

| Reagentes | Composição | Símbolos de perigo | Frases | |
|-----------|--|---|--|--|
| | | | Risco | Segurança |
| <i>A</i> | 40% Ácido sulfúrico |  | R34/35 | S36/37/39; S27/28; S26; S44/45 |
| <i>B</i> | Persulfato de potássio |  | R7/8/9; R22; R38; R43; R36; R42; R37 | S36/37/39; S62; S26; S63 |
| <i>C</i> | Hidróxido de sódio |  | R34/35 | S36/37/39; S27/28; S26; S45 |
| <i>D</i> | 8% Ácido sulfúrico |  | R38; R36 | S36/37/39; S28.2; S26; S44 |
| <i>E</i> | Ácido oxálico |  | R22; R21 | S36/37/39; S28.2; S62; S64 |
| <i>F</i> | Sulfato de <i>p</i> -metilaminofenol, bissulfato de potássio |  | R43; R41; R52/53 | S61; S36/37/39; S28.2; S26; S44/45 |

¹ A informação presente no boletim do kit indica que na segunda parte do procedimento (consultar o ponto 1.1.2.4.1 *Silanos: Determinação de silício no banho à base de silanos*) se adiciona o molibdato de amónia e este não surge nos compostos presentes em nenhum dos reagentes utilizados.

Anexo II

➤ Parte I: Tratamento Estatístico

Método dos Mínimos Quadrados

Com o intuito de estudar se a curva de calibração é estável ao longo de um período de tempo efectuou-se a sua determinação ao longo de uma semana, como se pode ver nas curvas de calibração das figuras 31 (ver nos resultados), 40, 41 e 42.

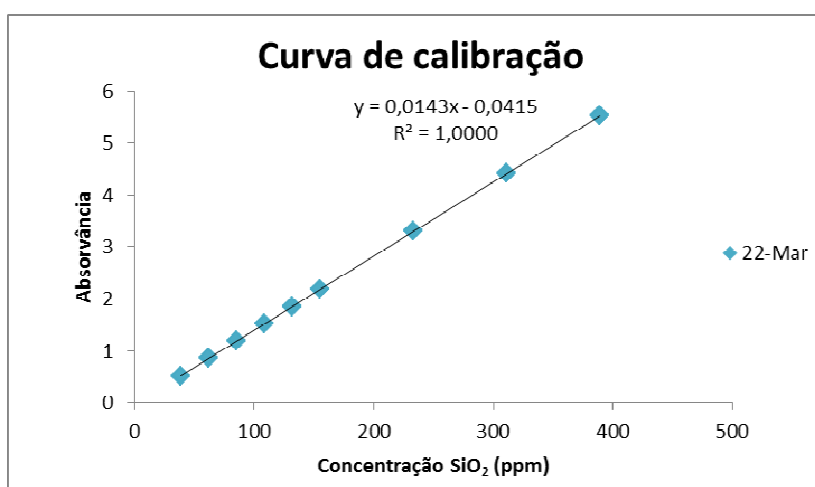


Figura 40: Curva de calibração do dia 22 de Março de 2011.

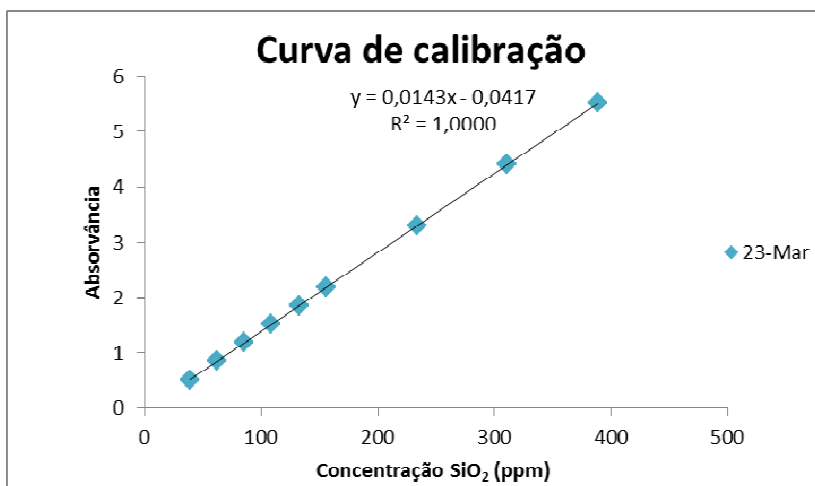


Figura 41: Curva de calibração do dia 23 de Março de 2011.

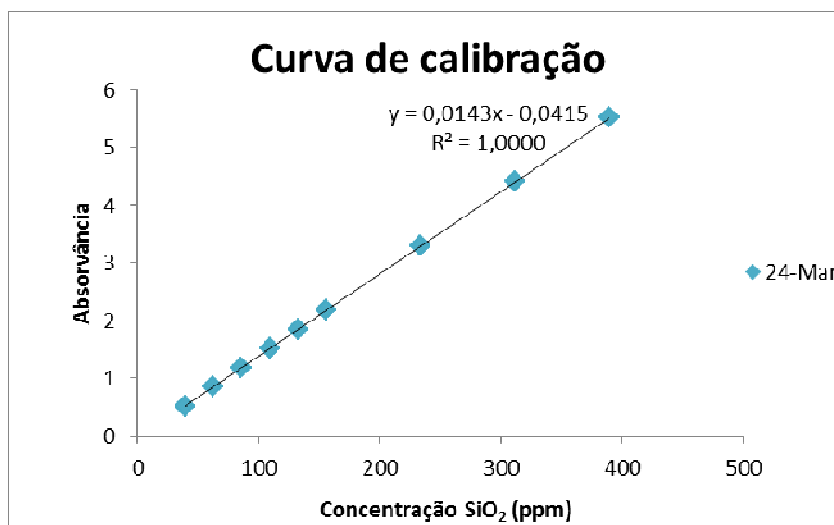


Figura 42: Curva de calibração do dia 24 de Março de 2011.

Antes de verificar a estabilidade da curva de calibração foi necessário verificar alguns parâmetros estatísticos associados às curvas de calibração anteriores. Para isso, primeiro aplicou-se o teste de *Grubbs* para identificar a possível existência de *outliers*, dado pela equação (12), aos dados das curvas de calibração.

$$G_{calc} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (12)$$

Onde, x_i é a absorvância correspondente a cada um dos padrões, \bar{x} é a média e s é o desvio padrão relativo aos triplicados efectuados em cada uma das curvas de calibração [63]. O valor suspeito é considerado um *outlier* quando $G_{calc} > G_{crítico}$ (igual a 2,86, para n igual a 27 e um NC de 95%, tendo em conta a tabela 25 dos testes estatísticos do Anexo II, o que não se verificou em nenhum dos valores dos padrões das curvas de calibração).

Para aplicar o Método dos Mínimos Quadrados às curvas de calibração têm de ser verificados os seguintes pressupostos: a resposta instrumental tem de ser linear e tem de se verificar a homogeneidade das variâncias [64].

Para testar a linearidade do modelo utiliza-se o teste t dado pela seguinte equação:

$$t_{calc} = R^2 \times \sqrt{\frac{n-2}{1-R^2}} ; t_{calc} \geq t(NC; n-2) \quad (13)$$

Onde n é o número de padrões utilizados na determinação da curva de calibração, NC é igual a 95 %, e R^2 é o coeficiente de correlação linear. A existência de linearidade é confirmada no caso de se ter $t_{calc} \geq t$ (NC; $n-2$) [63]. A aplicação deste teste aos dados das curvas de calibração de 21 a 24 de Março de 2011 está presente na tabela 18.

Tabela 18: Valores obtidos pela aplicação do teste t às curvas de calibração e o respectivo valor tabelado para um NC de 95%.

| Curva de Calibração | Teste t | | R^2 | Resultado |
|---------------------|-------------------|-----|-------|--------------------|
| | t_{calc} | t | | |
| 21 Mar | $2,6 \times 10^2$ | 2,4 | 1,0 | Existe linearidade |
| 22 Mar | $2,6 \times 10^2$ | | 1,0 | |
| 23 Mar | $2,6 \times 10^2$ | | 1,0 | |
| 24 Mar | $2,6 \times 10^2$ | | 1,0 | |

Com base nos resultados da tabela anterior verifica-se que existe linearidade nas curvas de calibração. No caso dos métodos espectrofotométricos considera-se que a relação é linear quando $R^2 \geq 0,999$ [65]. Este facto reforça a conclusão anterior pois valor obtido no coeficiente de correlação em cada uma das curvas de calibração é superior a 0,999.

A homogeneidade de variâncias da resposta instrumental verifica-se quando a precisão da resposta instrumental é constante ao longo da concentração. Uma maneira de o verificar é através do uso do teste *Hartley*, dado pela seguinte equação:

$$F_{calc} = \frac{s_{max}^2}{s_{min}^2} ; F_{calc} < F(NC; m_i - 1; m_i - 1) \quad (14)$$

Em que, s_{max} é o desvio padrão máximo obtidos nas leituras obtidas para os padrões, s_{min} é o desvio padrão mínimo obtido para os padrões e m_i é o número de leituras efectuadas para cada padrão. A existência de homogeneidade de variâncias é confirmada no caso de se ter $F_{calc} \geq F(NC; m_i-1; m_i-1)$ [63]. A aplicação deste teste

aos dados das curvas de calibração de 21 a 24 de Março de 2011 está presente na tabela 19.

Tabela 19: Valores obtidos pela aplicação do teste de *Hartley* às curvas de calibração e o respectivo valor tabelado para um NC de 95%.

| Curva de Calibração | Teste <i>Hartley</i> | | Resultado |
|---------------------|----------------------|-----|------------------------------------|
| | F_{calc} | F | |
| 21 Mar | 2,4 | 19 | Existe homogeneidade de variâncias |
| 22 Mar | 2,7 | | |
| 23 Mar | 3,7 | | |
| 24 Mar | 2,9 | | |

No caso de se verificar a homogeneidade de variâncias, como neste caso, pode verificar-se que o modelo de regressão está ajustado através da construção do gráfico de residuais, como foi efectuado nas figuras 43 a 46. Para isso, estimou-se o desvio dos pontos experimentais em relação à linha de regressão (residuais: $y_i - \hat{y}_i$) ao longo de toda a gama de calibração, o que permitiu obter o gráfico $y_i - \hat{y}_i$ em função concentração dos padrões [65].

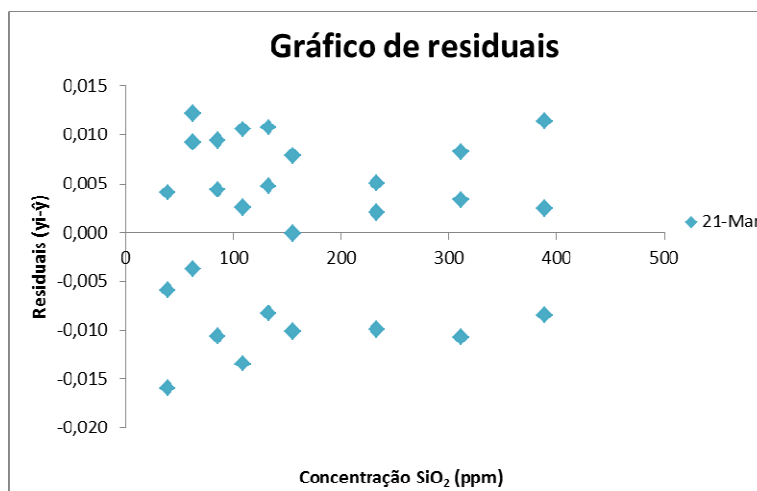


Figura 43: Gráfico de residuais associado à curva de calibração do dia 21 de Março de 2011.

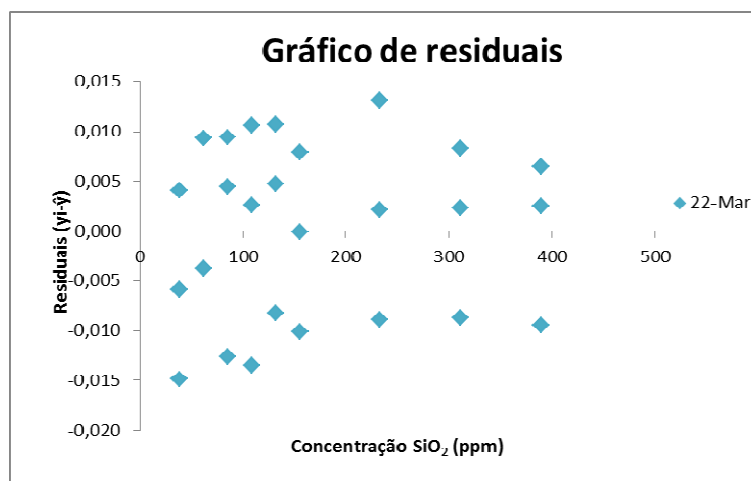


Figura 44: Gráfico de resíduos associado à curva de calibração do dia 22 de Março de 2011.

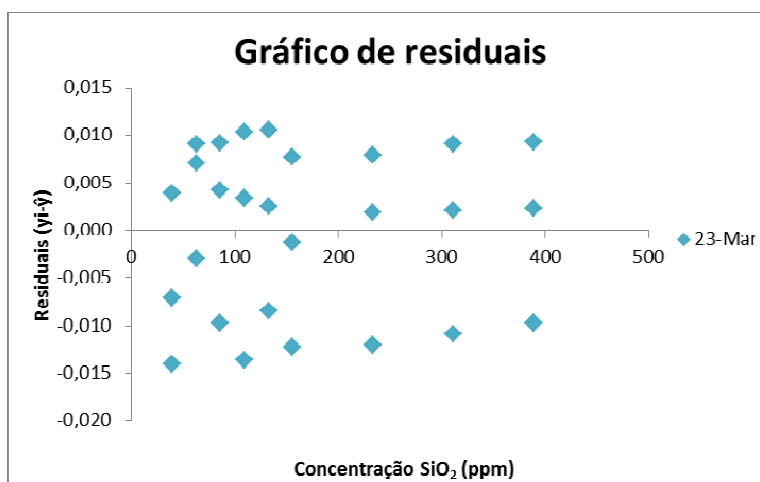


Figura 45: Gráfico de resíduos associado à curva de calibração do dia 23 de Março de 2011.

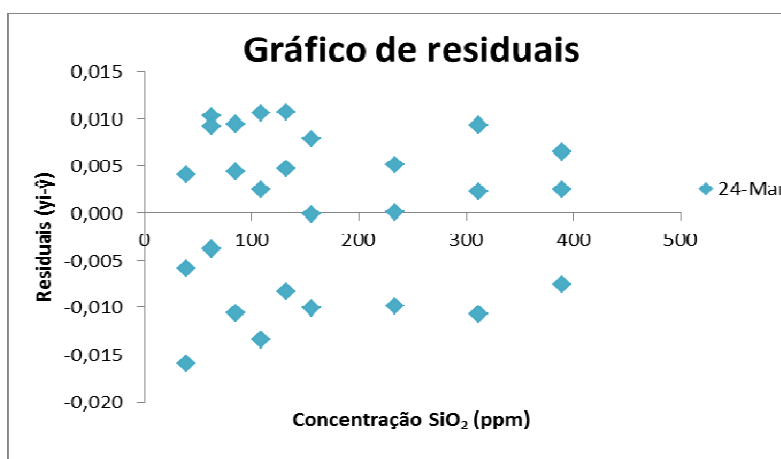


Figura 46: Gráfico de resíduos associado à curva de calibração do dia 24 de Março de 2011.

Relativamente aos resultados obtidos na tabela 19 pode afirmar-se a existência de homogeneidade de variâncias nas curvas de calibração. O que se

verifica novamente nas figuras 43 a 46, uma vez que a dispersão dos resultados mostra que o modelo linear está ajustado, apesar da dispersão nos resultados de cada padrão ser elevada.

A dispersão absoluta da resposta instrumental é estimada através do desvio padrão residual ($s_{y/x}$) dado pela equação seguinte:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (15)$$

Em que, y_i é o sinal da leitura do padrão i , n é o número de padrões de calibração e \hat{y}_i é o sinal estimado para o padrão i , que é dado por: $\hat{y}_i = a + bx_i$ (16), em que, a é a absorvância média para cada um dos padrões i , b é o declive da recta e x_i é a concentração média para cada um dos padrões i .

Depois de verificar que o modelo é linear e com o valor do desvio padrão residual é possível calcular o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Neste caso, o primeiro é a menor concentração de sílica numa amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, enquanto que o segundo refere-se à menor concentração de sílica que pode ser determinada com precisão e exactidão aceitáveis nas condições de ensaio definidas. O LD e o LQ podem ser calculados pelas equações seguintes [65].

$$LD_{linear} = \frac{3s_{y/x}}{b} \quad (17)$$

$$LQ_{linear} = \frac{10s_{y/x}}{b} \quad (18)$$

Com os resultados obtidos na utilização do procedimento interno *ME/LAB/Silanos* determinou-se o LD e o LQ, que são iguais a 3 ppm de sílica (1 ppm de silício) e 10 ppm de sílica (5 ppm de silício), respectivamente.

Como referido anteriormente, pretende-se verificar se a curva de calibração estável ao longo de um período de tempo. Para isso, compararam-se os valores

obtidos para o declive e a ordenada na origem, através da aplicação dos testes estatísticos F e t para um nível de confiança de 99 %, de modo a ter-se um intervalo mais estreito.

Assim, aplicou-se o teste t para verificar se os valores obtidos para o declive (b) e ordenada na origem (a) são significativamente diferentes. Mas, primeiro é necessário aplicar o teste F para determinar se os desvios padrão são significativamente diferentes, pois este resultado afecta a escolha da equação a utilizar no teste t . Para isso, calculou-se o $F_{\text{calculado}}$, dado pela equação (19):

$$F_{\text{Calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (19)$$

Em que, s_1 e s_2 são os desvios padrão da curva de calibração 1 e 2, respectivamente [63]. Deste modo, é necessário determinar o valor dos desvios padrão associados ao declive (s_b) e à ordenada na origem (s_a), que são dados pelas equações (20) e (21), respectivamente.

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (20)$$

$$s_a = s_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (21)$$

Onde, x_i é a concentração de cada um dos padrões utilizados, \bar{x} é a concentração média dos padrões e n é o número de padrões utilizados [66]. O valor de F_{tabelado} (ver tabela 26 dos testes estatísticos do Anexo II) é dado para um número de graus de liberdade de $(n_1-1; n_2-1)$, onde n_1 e n_2 são o número de padrões utilizados nas curvas de calibração 1 e 2, respectivamente. A tabela seguinte apresenta os valores necessários para o cálculo do teste F .

Tabela 20: Valores obtidos para o declive e a ordenada na origem nas curvas de calibração dos dias 21 a 24 de Março de 2011, e respectivos desvios padrão.

| Curva de calibração | b | s_b | s_b^2 | a | s_a | s_a^2 |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 21-Mar | $1,4 \times 10^{-2}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ | $2,8 \times 10^{-9}$ | $4,2 \times 10^{-2}$ | $8,6 \times 10^{-3}$ | $7,5 \times 10^{-5}$ |
| 22-Mar | $1,4 \times 10^{-2}$ | $2,9 \times 10^{-5}$ | $3,7 \times 10^{-9}$ | $4,2 \times 10^{-2}$ | $1,0 \times 10^{-2}$ | $1,0 \times 10^{-4}$ |
| 23-Mar | $1,4 \times 10^{-2}$ | $2,8 \times 10^{-5}$ | $3,5 \times 10^{-9}$ | $4,2 \times 10^{-2}$ | $1,0 \times 10^{-2}$ | $9,9 \times 10^{-5}$ |
| 24-Mar | $1,4 \times 10^{-2}$ | $2,8 \times 10^{-5}$ | $3,5 \times 10^{-9}$ | $4,2 \times 10^{-2}$ | $9,7 \times 10^{-3}$ | $9,5 \times 10^{-5}$ |

Na aplicação do teste F , considerou-se sempre a curva de calibração 1 como a do dia 21 de Março e a curva de calibração 2 como a dos dias 22 a 24 de Março, respectivamente para cada um dos três F_{calc} para o declive e para a ordenada na origem, sendo que os valores obtidos estão na tabela seguinte.

Tabela 21: Valores obtidos na aplicação do teste F .

| F_{calc} | Declive | Ordenada na origem | F_{tabelado} |
|-------------------|---------|--------------------|-----------------------|
| 1 | 1,3 | 1,3 | 6,0 |
| 2 | 0,8 | 0,8 | |
| 3 | 0,8 | 0,8 | |

Como base na tabela anterior, verifica-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, logo os desvios padrão não são significativamente diferentes e por isso, o $t_{\text{calculado}}$ é dado pela equação (22):

$$t_{\text{Calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{pooled}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (22)$$

Em que, \bar{x}_1 e \bar{x}_2 são os valores médios para o declive ou ordenada na origem das curvas de calibração 1 e 2, respectivamente e o s_{pooled} é o desvio padrão aplicado a experiências diferentes, que é dado pela equação (23) [63]:

$$s_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (23)$$

O valor de t_{tabelado} (ver tabela 27 dos testes estatísticos do Anexo II) é dado para um número de graus de liberdade de $(n_1 + n_2 - 2)$ e os valores obtidos para t_{calc} são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 22: Valores obtidos na aplicação do teste t .

| t_{calc} | Declive | Ordenada na origem | t_{tabelado} |
|-------------------|---------|--------------------|-----------------------|
| 1 | 0 | 2,3 | 2,9 |
| 2 | 0 | 2,3 | |
| 3 | 0 | 2,4 | |

Como base nos resultados anteriores, tem-se que $|t_{\text{calculado}}| < t_{\text{tabelado}}$, logo os resultados não são significativamente diferentes.

Em conclusão, os resultados obtidos nas várias curvas de calibração não são estatisticamente diferentes a um nível de confiança de 99%, logo têm-se um caso de estabilidade. Neste caso, irá considerar-se a necessidade de efectuar um novo estudo dentro de aproximadamente 6 meses, e agora irá ser usada a equação da recta da primeira curva de calibração para determinar o valor da concentração de silício.

Em rotina, o controlo desta curva de calibração é realizado a um nível de concentração, neste caso considerando o padrão de 86 ppm como o de controlo. Assim, para a aceitação do valor obtido em rotina considera-se que este deve estar incluído no intervalo $C_{\text{padrão}} (86 \text{ ppm}) \pm t(95\%; n-2).s$, onde s é o desvio padrão obtido para a primeira medição efectuada do padrão de 86 ppm em cada uma das curvas de calibração das figuras 31 (ver nos resultados), 40, 41 e 42, que é igual a $6,6 \times 10^{-1}$ [65]. A figura seguinte apresenta os valores obtidos no padrão de controlo em ensaios de rotina com os respectivos limites de aceitação utilizados no controlo de qualidade da curva de calibração periódica.

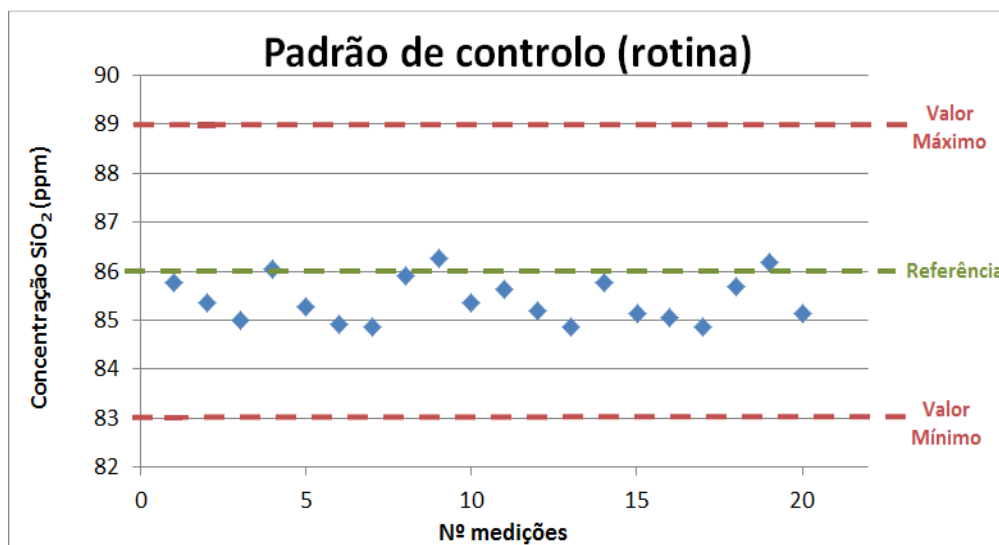


Figura 47: Valores de concentração obtidos nos ensaios de rotina do padrão de 86 ppm, com o valor mínimo e máximo de aceitação utilizados no controlo de qualidade.

Quantificação da incerteza

A quantificação da incerteza associada a um resultado é importante pois permite ter confiança no valor apresentado. Pois, o intervalo definido pela incerteza deve incluir, com probabilidade conhecida, o valor internacionalmente aceite ou convencionado como o verdadeiro. Só assim é possível comparar objectivamente os valores entre si e com os limites definidos.

A incerteza, pode ser definida como o “parâmetro não-negativo que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mensuranda, isto é a grandeza que se pretende medir, a partir das informações usadas” [67].

Abordagem baseada em dados de validação e do Controlo Interno de Qualidade (reconciliação)

A abordagem da reconciliação é uma maneira simples de calcular a incerteza associada a um resultado. Esta baseia-se na combinação da incerteza associada ao método analítico estimada através de parâmetros do desempenho global do mesmo, com a incerteza associada às fontes de incerteza que são mantidas constantes durante os ensaios experimentais.

Esta abordagem envolve a divisão das fontes de incerteza em três tipos: a incerteza associada à precisão, $u_{\text{precisão}}$, à veracidade, $u_{\text{veracidade}}$ e a outras fontes de incerteza não estimadas experimentalmente, u_{outras} , como se pode ver no seguinte diagrama de causa-efeito [67].

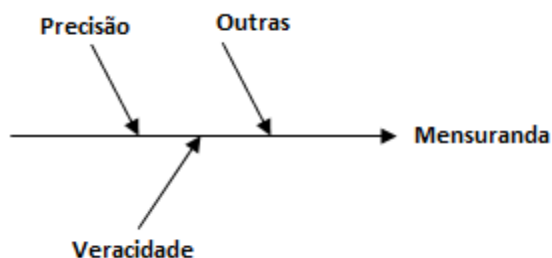


Figura 48: Diagrama de causa-efeito associado à abordagem da reconciliação.

As equações utilizadas na quantificação das incertezas associadas à precisão e à veracidade estão apresentadas na tabela 23 e 24. No caso da incerteza associada à veracidade, para a concentração de silício no banho à base de silanos utilizaram-se amostras fortificadas e para a espessura do revestimento das longarinas utilizam-se os materiais de referência certificados (MRC) da *Elcometer*®. Em ambos os casos, a incerteza associada às outras fontes de incerteza é considerada desprezável.

Tabela 23: Equações utilizadas no cálculo da incerteza associada à concentração de silício [67].

| Incerteza | Equações |
|-------------------|---|
| <i>Precisão</i> | $u'_{\text{precisão}} = s'_{\text{precisão}} = \frac{\bar{A}'}{1,128} \quad (24)$ <p>\bar{A}' - Amplitude média relativa de duplicados.</p> |
| <i>Veracidade</i> | $R_m = \frac{c_{\text{obs}} - c_{\text{nativa}}}{c_{\text{fortificação}}} \quad (25)$ <p>R_m – Recuperação média; $c_{\text{média obs}}$ e $c_{\text{média nativa}}$ – Concentração média obtida na amostra fortificada e antes da fortificação; $c_{\text{fortificação}}$ – Concentração da amostra fortificada.</p> |
| | $u'(R_m) = \sqrt{\left(\frac{\frac{s_{\text{obs}}^2}{n} + s_{\text{nativa}}^2}{(c_{\text{obs}} - c_{\text{nativa}})^2}\right) + \left[\frac{u(c_{\text{fortificada}})}{c_{\text{fortificada}}}\right]^2} \quad (26)$ <p>$u'(R_m)$ – Incerteza padrão relativa associada à recuperação média; s_{obs} e s_{nativa} – Desvio padrão de uma série de análises da amostra fortificada e antes da fortificação; n – Número de análises da amostra fortificada; $u(c_{\text{fortificada}})$ – Incerteza padrão associada ao teor das amostras fortificadas.</p> |
| | $u(c_{\text{fortificada}}) = u(c_{\text{inter}}) = c_{\text{inter}} \times \sqrt{\left(\frac{u_{\text{inter}}}{c_{\text{inter}}}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{c_E}\right)^2} \quad (27)$ <p>c_{inter} – Concentração interpolada; $u(c_{\text{inter}})$ – Incerteza associada à concentração obtida pela interpolação da curva de calibração. c_E – Concentração do padrão com valor mais baixo (39 ppm); $u(c_E)$ – Incerteza associada ao padrão com menor concentração.</p> |
| | $u(c_{\text{inter}}) = \frac{s_{y/x}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_a - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (28) \quad u(c_E) = c_E \times \sqrt{\left(\frac{u_{V_{\text{balão}}}}{V_{\text{balão}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{\text{pipeta}}}}{V_{\text{pipeta}}}\right)^2} \quad (29)$ <p>$s_{y/x}$ – Desvio padrão residual calculado pela equação (15); b – Declive da curva de calibração; N – Número de leituras de padrões da curva de calibração; n – Número de leituras da amostra; \bar{y}_a – Valor médio das n leituras da amostra; \bar{y} – Valor médio das N leituras dos padrões de calibração; x_i – Concentração de cada um dos N padrões de calibração; \bar{x} – Valor médio dos teores dos padrões de calibração.</p> |
| | $u(V) = \sqrt{\left(\frac{\text{Tolerância do material}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (u_V^{\text{Rep}})^2 + (u_V^{\text{Temp}})^2} \quad (30)$ <p>$u(V_{\text{balão}})$ e $u(V_{\text{pipeta}})$ – Incertezas padrão associadas ao volume do balão volumétrico e à pipeta graduada utilizada na preparação do padrão com menor concentração; u_V^{Calib} – Incerteza associada à calibração é estimada pela tolerância do material, considerando uma distribuição rectangular uniforme; u_V^{Rep} – Incerteza associada à repetibilidade do material volumétrico estima-se pelo desvio padrão de 10 medições de volume sucessiva; u_V^{Temp} – Incerteza associada ao efeito da temperatura.</p> $u_V^{\text{Temp}} = \frac{V \times \Delta T \times E}{1,96} \quad (31)$ <p>V – Volume medido; ΔT – Variação da temperatura; E – Coeficiente de expansão térmica da água ($2,07 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).</p> |

Tabela 24: Equações utilizadas no cálculo das fontes de incerteza associadas à espessura do revestimento [67].

| Incerteza | Equações |
|-------------------|--|
| <i>Precisão</i> | A incerteza associada à precisão é calculada usando a equação (24) da tabela 23. |
| <i>Veracidade</i> | $R_m = \frac{\text{Espessura}_{\text{obs}}}{\text{Espessura}_{(\text{MRC})}} \quad (32)$ <p>$\text{Espessura}_{\text{média obs}}$ – Espessura média de uma série de replicados do MRC; $\text{Espessura}_{(\text{MRC})}$ – Valor de espessura certificado do MRC.</p> |
| | $u'(R_m) = \sqrt{\left(\frac{s_R}{(R_m \times \sqrt{n})}\right)^2 + \left[\frac{u(\text{Espessura}_{(\text{MRC})})}{\text{Espessura}_{(\text{MRC})}}\right]^2} \quad (33)$ |
| | <p>s_R – Desvio padrão médio de uma série de replicados de medições de espessura do MRC; $u(\text{Espessura}_{(\text{MRC})})$ – Incerteza padrão associada ao valor certificado do MRC.</p> |
| | $u(\text{Espessura}_{(\text{MRC})}) = \text{Espessura}_{(\text{MRC})} \times \sqrt{\left(\frac{\text{Tolerância do MRC}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (u_{\text{MRC}}^{\text{Rep}})^2} \quad (34)$ <p>$u_{\text{MRC}}^{\text{Calib}}$ – Incerteza associada à calibração do MRC é estimada pela tolerância do material, neste caso igual a $\pm 2 \mu\text{m}$, considerando uma distribuição rectangular uniforme; $u_{\text{MRC}}^{\text{Rep}}$ – Incerteza associada à repetibilidade do MRC estima-se pelo desvio padrão de 10 medições de espessura sucessivas.</p> |

Depois de estimada a incerteza associada à recuperação média do método é necessário avaliar se os resultados são afectados por desvios sistemáticos relevantes que necessitem de correcção.

A avaliação da significância do desvio sistemático é feita através de um teste t , onde se avalia se a recuperação média é significativamente diferente de 1 [considerando $u(R_m)$] através do cálculo de t , dado pela equação seguinte:

$$t = \frac{|1 - R_m|}{u(R_m)} \quad (35)$$

Se os graus de liberdade associados a $u(R_m)$ forem desconhecidos mas expectavelmente elevados tem-se: t vs $t_{\text{crítico}} = 2$. Assim, quando: $t \leq t_{\text{crítico}}$, a recuperação média não é significativamente diferente de 1 e não se procede à sua correcção; $t > t_{\text{crítico}}$, a recuperação média é significativamente diferente de 1 e, habitualmente, procede-se à sua correcção (ou seja, multiplicam-se os resultados pelo inverso da recuperação média) [67].

A combinação das fontes de incerteza padrão associadas a y é dada pela equação (36) [67]:

$$U(y) = k \times y \times \sqrt{(u'_{\text{precisão}})^2 + (u'_{\text{veracidade}})^2} \quad (36)$$

Onde $U(y)$ é a incerteza expandida absoluta associada a y , k é o factor de cobertura, que neste caso é igual a 2 para um nível de confiança de 95% e y diz respeito à concentração de silício na camada de silanos e também à espessura do revestimento das longarinas.

A estimativa das contribuições relativas das fontes de incerteza, dada pela equação (37), permite verificar qual é que contribui mais para o valor final.

$$\text{Contribuição}'_{\text{fonte de incerteza}} = \frac{u'^2_{\text{fonte de incerteza}}}{u'^2_C} \times 100 \quad (37)$$

Uma maneira de minimizar a contribuição relativa à precisão é calcular a incerteza relativa associada à precisão da média, uma vez que a média de n resultados é mais precisa do que os resultados individuais [67].

$$u'_{\text{precisão da média}} = \frac{s'_{\text{precisão da média}}}{\sqrt{n}} \quad (38)$$

E para minimizar a componente da veracidade pode-se calcular a recuperação média com um maior número de replicados.

Rastreabilidade das medições

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), a rastreabilidade é definida como a “propriedade de um resultado de medição através da qual o resultado pode ser relacionado a uma referência por intermédio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações cada uma contribuindo para a incerteza da medição” [67]. Neste caso, os resultados dos ensaios são rastreáveis ao procedimento interno *ME/LAB/Silanos*.

Testes Estatísticos

Tabela 25: Valores tabelados para o teste de *Grubbs* para um NC de 95% [63].

| <i>n</i> | <i>G</i> _{crítico} |
|----------|-----------------------------|
| 10 | 2,290 |
| 11 | 2,355 |
| 12 | 2,412 |
| 13 | 2,462 |
| 14 | 2,507 |
| 15 | 2,548 |
| 16 | 2,586 |
| 17 | 2,620 |
| 18 | 2,652 |
| 19 | 2,681 |
| 20 | 2,708 |

Tabela 26: Valores tabelados para o teste *F* [68].

| Degrees of freedom for s_2 | Degrees of freedom for s_1 | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 20 | 30 | ∞ | |
| 2 | 19.0 | 19.2 | 19.2 | 19.3 | 19.3 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.5 | 19.5 | |
| 3 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.84 | 8.81 | 8.79 | 8.74 | 8.70 | 8.66 | 8.62 | 8.53 | |
| 4 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.91 | 5.86 | 5.80 | 5.75 | 5.63 | |
| 5 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.68 | 4.62 | 4.56 | 4.50 | 4.36 | |
| 6 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 4.00 | 3.94 | 3.87 | 3.81 | 3.67 | |
| 7 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.58 | 3.51 | 3.44 | 3.38 | 3.23 | |
| 8 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.28 | 3.22 | 3.15 | 3.08 | 2.93 | |
| 9 | 4.26 | 3.86 | 3.63 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.07 | 3.01 | 2.94 | 2.86 | 2.71 | |
| 10 | 4.10 | 3.71 | 3.48 | 3.33 | 3.22 | 3.14 | 3.07 | 3.02 | 2.98 | 2.91 | 2.84 | 2.77 | 2.70 | 2.54 | |
| 11 | 3.98 | 3.59 | 3.36 | 3.20 | 3.10 | 3.01 | 2.95 | 2.90 | 2.85 | 2.79 | 2.72 | 2.65 | 2.57 | 2.40 | |
| 12 | 3.88 | 3.49 | 3.26 | 3.11 | 3.00 | 2.91 | 2.85 | 2.80 | 2.75 | 2.69 | 2.62 | 2.54 | 2.47 | 2.30 | |
| 13 | 3.81 | 3.41 | 3.18 | 3.02 | 2.92 | 2.83 | 2.77 | 2.71 | 2.67 | 2.60 | 2.53 | 2.46 | 2.38 | 2.21 | |
| 14 | 3.74 | 3.34 | 3.11 | 2.96 | 2.85 | 2.76 | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.53 | 2.46 | 2.39 | 2.31 | 2.13 | |
| 15 | 3.68 | 3.29 | 3.06 | 2.90 | 2.79 | 2.71 | 2.64 | 2.59 | 2.54 | 2.48 | 2.40 | 2.33 | 2.25 | 2.07 | |
| 16 | 3.63 | 3.24 | 3.01 | 2.85 | 2.74 | 2.66 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.42 | 2.35 | 2.28 | 2.19 | 2.01 | |
| 17 | 3.59 | 3.20 | 2.96 | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.55 | 2.49 | 2.45 | 2.38 | 2.31 | 2.23 | 2.15 | 1.96 | |
| 18 | 3.56 | 3.16 | 2.93 | 2.77 | 2.66 | 2.58 | 2.51 | 2.46 | 2.41 | 2.34 | 2.27 | 2.19 | 2.11 | 1.92 | |
| 19 | 3.52 | 3.13 | 2.90 | 2.74 | 2.63 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.31 | 2.23 | 2.16 | 2.07 | 1.88 | |
| 20 | 3.49 | 3.10 | 2.87 | 2.71 | 2.60 | 2.51 | 2.45 | 2.39 | 2.35 | 2.28 | 2.20 | 2.12 | 2.04 | 1.84 | |
| 30 | 3.32 | 2.92 | 2.69 | 2.53 | 2.42 | 2.33 | 2.27 | 2.21 | 2.16 | 2.09 | 2.01 | 1.93 | 1.84 | 1.62 | |
| ∞ | 3.00 | 2.60 | 2.37 | 2.21 | 2.10 | 2.01 | 1.94 | 1.88 | 1.83 | 1.75 | 1.67 | 1.57 | 1.46 | 1.00 | |

Tabela 27: Valores tabelados para o teste *t* [68].

Values of Student's *t*

| Degrees of freedom | Confidence level (%) | | | | | | |
|--------------------|----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 50 | 90 | 95 | 98 | 99 | 99.5 | 99.9 |
| 1 | 1.000 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 127.32 | 636.619 |
| 2 | 0.816 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.089 | 31.598 |
| 3 | 0.765 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 12.924 |
| 4 | 0.741 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 8.610 |
| 5 | 0.727 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 6.869 |
| 6 | 0.718 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.959 |
| 7 | 0.711 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.500 | 4.029 | 5.408 |
| 8 | 0.706 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.832 | 5.041 |
| 9 | 0.703 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.781 |
| 10 | 0.700 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.587 |
| 15 | 0.691 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.252 | 4.073 |
| 20 | 0.687 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.850 |
| 25 | 0.684 | 1.708 | 2.068 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.725 |
| 30 | 0.683 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.646 |
| 40 | 0.681 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.551 |
| 60 | 0.679 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.460 |
| 120 | 0.677 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 2.860 | 3.373 |
| ∞ | 0.674 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.291 |

➤ Parte II: Dados para o cálculo das incertezas segundo a abordagem da reconciliação

Tabela 28: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da concentração de silício.

| Amostras | $C_{\text{média 1}}^*$ (ppm) | $C_{\text{média 2}}^*$ (ppm) | $C_{\text{média duplicados}}$ (ppm) | \bar{A}, média | u, precisão da média |
|-----------------|--|--|---|------------------------------------|--|
| <i>2 Fev</i> | $7,4 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $3,0 \times 10^{-2}$ | $4,8 \times 10^{-3}$ |
| <i>10 Fev</i> | $9,4 \times 10^1$ | $9,5 \times 10^1$ | $9,5 \times 10^1$ | | |
| <i>16 Fev</i> | $8,2 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | | |
| <i>21 Fev</i> | $8,5 \times 10^1$ | $8,4 \times 10^1$ | $8,5 \times 10^1$ | | |
| <i>22 Fev</i> | $8,6 \times 10^1$ | $8,6 \times 10^1$ | $8,6 \times 10^1$ | | |
| <i>10 Mar</i> | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | | |
| <i>21 Mar</i> | $1,1 \times 10^2$ | $1,1 \times 10^2$ | $1,1 \times 10^2$ | | |
| <i>28 Mar</i> | $7,1 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $7,3 \times 10^1$ | | |
| <i>30 Mar</i> | $8,5 \times 10^1$ | $7,7 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | | |
| <i>31 Mar</i> | $7,4 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | | |
| <i>4 Abr</i> | $3,0 \times 10^1$ | $3,3 \times 10^1$ | $3,1 \times 10^1$ | | |
| <i>5 Abr</i> | $3,4 \times 10^1$ | $3,6 \times 10^1$ | $3,5 \times 10^1$ | | |
| <i>6 Abr</i> | $4,3 \times 10^1$ | $3,6 \times 10^1$ | $3,9 \times 10^1$ | | |
| <i>7 Abr</i> | $4,8 \times 10^1$ | $4,7 \times 10^1$ | $4,7 \times 10^1$ | | |
| <i>13 Abr</i> | $5,3 \times 10^1$ | $5,5 \times 10^1$ | $5,4 \times 10^1$ | | |
| <i>19 Abr</i> | $4,7 \times 10^1$ | $4,6 \times 10^1$ | $4,7 \times 10^1$ | | |
| <i>20 Abr</i> | $7,9 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | | |
| <i>21 Abr</i> | $8,0 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^1$ | | |
| <i>27 Abr</i> | $9,5 \times 10^1$ | $9,3 \times 10^1$ | $9,4 \times 10^1$ | | |
| <i>2 Mai</i> | $9,2 \times 10^1$ | $8,8 \times 10^1$ | $9,0 \times 10^1$ | | |
| <i>10 Mai</i> | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | | |
| <i>19 Mai</i> | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | | |
| <i>23 Mai</i> | $1,1 \times 10^2$ | $1,1 \times 10^2$ | $1,1 \times 10^2$ | | |
| <i>26 Mai</i> | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | | |
| <i>1 Jun</i> | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | | |
| <i>14 Jun</i> | $9,8 \times 10^1$ | $9,6 \times 10^1$ | $9,7 \times 10^1$ | | |
| <i>21 Jun</i> | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | | |
| <i>29 Jun</i> | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | | |
| <i>6 Jul</i> | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| <i>13 Jul</i> | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| <i>18 Jul</i> | $1,7 \times 10^2$ | $1,7 \times 10^2$ | $1,7 \times 10^2$ | | |

*Concentração média de 3 replicados medidos em dois dias diferentes.

Tabela 29: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à veracidade da determinação da concentração de silício.

| Amostra fortificada * | $C_{\text{obs}} - C_{\text{nativa}}$ (ppm) | $C_{\text{fortificada}}$ (ppm) | R_m (%) | u'_{inter} | u'_E | $u'(C_{\text{inter}})$ | $u'(R_m)$ |
|------------------------------|--|--|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|
| 21 Mar | 4,5 | 6,5 | $1,0 \times 10^2$ | $5,2 \times 10^{-3}$ | $4,5 \times 10^{-3}$ | $6,8 \times 10^{-3}$ | $2,2 \times 10^{-2}$ |
| 22 Mar | 6,9 | | | | | | |
| 23 Mar | 3,6 | | | | | | |
| 24 Mar | 6,7 | | | | | | |
| 31 Mar | 8,0 | | | | | | |
| 7 Abr | 7,9 | | | | | | |
| 13 Abr | 8,9 | | | | | | |
| 21 Abr | 6,2 | | | | | | |
| 27 Abr | 6,8 | | | | | | |
| 2 Mai | 7,6 | | | | | | |
| 10 Mai | 7,6 | | | | | | |
| 19 Mai | 3,9 | | | | | | |
| 23 Mai | 8,3 | | | | | | |
| 26 Mai | 5,7 | | | | | | |
| 14 Jun | 7,4 | | | | | | |
| 21 Jun | 8,3 | | | | | | |
| 29 Jun | 5,6 | | | | | | |
| 6 Jul | 4,7 | | | | | | |
| 13 Jul | 5,0 | | | | | | |
| 18 Jul | 7,1 | | | | | | |

* Amostra fortificada do dia 21 de Março de 2011 com medições efectuadas em dias diferentes.

Tabela 30: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da espessura das longarinas com primário 1.

| N.º | Long 1 | | Long 2 | | $\bar{A}'_{\text{média}}$ | $u'_{\text{precisão da média}}$ |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| | Espessura 1 (μm) | Espessura 2 (μm) | Espessura 1 (μm) | Espessura 2 (μm) | | |
| 1 | $1,3 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,6 \times 10^2$ | $7,4 \times 10^{-2}$ | $9,2 \times 10^{-3}$ |
| 2 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 3 | $1,3 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 4 | $1,3 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 5 | $1,3 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 6 | $1,3 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 7 | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 8 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 9 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,6 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 10 | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,6 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 11 | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,6 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 12 | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 13 | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 14 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 15 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 16 | $1,4 \times 10^2$ | $1,5 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 17 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 18 | $1,4 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 19 | $1,4 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 20 | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 21 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 22 | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 23 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 24 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |
| 25 | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 26 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,4 \times 10^2$ | | |

Tabela 31: Valores utilizados na determinação da incerteza associada à precisão da determinação da espessura das longarinas com primário 2.

| N.º | Long 3 | | Long 4 | | Long 5 | | \bar{A} média | u' precisão da média |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------------|
| | Espessura (µm) | | Espessura (µm) | | Espessura (µm) | | | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | | |
| 1 | $8,0 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $7,2 \times 10^1$ | $8,6 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^{-2}$ | $6,1 \times 10^{-3}$ |
| 2 | $8,1 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $6,9 \times 10^1$ | $9,0 \times 10^1$ | $8,7 \times 10^1$ | | |
| 3 | $7,9 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^1$ | $7,3 \times 10^1$ | $8,9 \times 10^1$ | $8,9 \times 10^1$ | | |
| 4 | $7,8 \times 10^1$ | $7,6 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $7,2 \times 10^1$ | $8,7 \times 10^1$ | $9,1 \times 10^1$ | | |
| 5 | $7,8 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $8,3 \times 10^1$ | $9,4 \times 10^1$ | | |
| 6 | $7,5 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $6,8 \times 10^1$ | $8,4 \times 10^1$ | $9,6 \times 10^1$ | | |
| 7 | $7,2 \times 10^1$ | $7,5 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | $7,1 \times 10^1$ | $8,6 \times 10^1$ | $9,3 \times 10^1$ | | |
| 8 | $7,1 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $8,9 \times 10^1$ | $9,2 \times 10^1$ | | |
| 9 | $7,4 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | $7,3 \times 10^1$ | $9,1 \times 10^1$ | $9,1 \times 10^1$ | | |
| 10 | $7,6 \times 10^1$ | $8,0 \times 10^1$ | $8,2 \times 10^1$ | $7,4 \times 10^1$ | $9,1 \times 10^1$ | $8,8 \times 10^1$ | | |
| 11 | $7,9 \times 10^1$ | $7,7 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $8,1 \times 10^1$ | $9,0 \times 10^1$ | $9,0 \times 10^1$ | | |
| 12 | $7,7 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $7,1 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $9,3 \times 10^1$ | $9,2 \times 10^1$ | | |
| 13 | $7,4 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $7,0 \times 10^1$ | $7,9 \times 10^1$ | $9,0 \times 10^1$ | $8,3 \times 10^1$ | | |
| 14 | $6,3 \times 10^1$ | $6,0 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,8 \times 10^1$ | $7,7 \times 10^1$ | | |
| 15 | $6,8 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,6 \times 10^1$ | $6,8 \times 10^1$ | | |
| 16 | $6,9 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,7 \times 10^1$ | $6,7 \times 10^1$ | | |
| 17 | $6,7 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,7 \times 10^1$ | | |
| 18 | $6,6 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,0 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | | |
| 19 | $6,8 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | | |
| 20 | $6,6 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | | |
| 21 | $6,7 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,0 \times 10^1$ | $6,7 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | | |
| 22 | $6,7 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $5,9 \times 10^1$ | | |
| 23 | $6,8 \times 10^1$ | $6,6 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,0 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | | |
| 24 | $6,8 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | $6,6 \times 10^1$ | | |
| 25 | $6,8 \times 10^1$ | $6,5 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $6,1 \times 10^1$ | $5,4 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | | |
| 26 | $6,7 \times 10^1$ | $6,2 \times 10^1$ | $6,3 \times 10^1$ | $6,4 \times 10^1$ | $5,6 \times 10^1$ | $6,0 \times 10^1$ | | |

Tabela 32: Valores obtidos pela medição de espessura do MRC e respectiva incerteza padrão relativa associada.

| N.º | Espessura _{obs} (MRC) (µm) | | | | | Espessura _(MRC) (µm) | $u'(Espessura_{(MRC)})$ |
|-----|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | 07-Mar | 09-Mar | 10-Mar | 11-Mar | 14-Mar | | |
| 1 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^{-2}$ |
| 2 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 3 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 4 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 5 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 6 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 7 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 8 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 9 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 10 | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 11 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |
| 12 | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,2 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | $1,3 \times 10^2$ | | |

Tabela 33: Valores utilizados na determinação da recuperação média do MRC, com uma espessura de 126,5 µm, e respectiva incerteza padrão relativa associada.

| N.º | Recuperação (%) | | | | | R_m (%) | s_R (%) | $u'(R_m)$ |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| | 07-Mar | 09-Mar | 10-Mar | 11-Mar | 14-Mar | | | |
| 1 | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $5,5 \times 10^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-2}$ |
| 2 | $9,9 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 3 | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 4 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 5 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,9 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 6 | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 7 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,9 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 8 | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 9 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 10 | $1,0 \times 10^2$ | $9,8 \times 10^1$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $1,0 \times 10^2$ | | | |
| 11 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |
| 12 | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | $9,8 \times 10^1$ | $1,0 \times 10^2$ | $9,9 \times 10^1$ | | | |